

**Infrarot-spektroskopische Untersuchungen zur
Charakterisierung der thermischen und mechanischen
Eigenschaften biologisch abbaubarer Polymere**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
„Doktors der Naturwissenschaften“

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Miriam Unger

geboren am 10. Dezember 1981 in Duisburg

Institut für Physikalische Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2009

VORWORT

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von September 2007 bis Dezember 2009 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Heinz W. Siesler.

Referent: Prof. Dr. Heinz W. Siesler

Korreferent: Prof. Dr. Christian Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 10.03.2010

„Hiermit bestätige ich, diese Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Miriam Unger

DANKSAGUNGEN

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, bei denen ich während der Arbeit fachliche und persönliche Unterstützung fand:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz W. Siesler für die Auswahl des Themas, die ausgezeichnete Betreuung während der gesamten Arbeit und die Ermöglichung meines Forschungsaufenthaltes in Japan.

Prof. Dr. Christian Mayer danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. M. Epple und Herrn Dr. H. Nebel (Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen) für die Hilfestellung bei den TGA/DTA/FT-IR Messungen.

Außerdem danke ich Frau Dr. Elke Grotheer (Beiersdorf AG, Hamburg) für die Unterstützung bei den FT-IR Imaging Untersuchungen.

Frau S. Wiesenhöfer vom AK Prof. Dr. R. Boese (Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen) danke ich für die Durchführung der DSC-Messungen.

Der Dr.-Jost-Henkel-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung zu Beginn meiner Arbeit. Des Weiteren danke ich dem DAAD und der JSPS für die Finanzierung meines dreimonatigen Forschungsaufenthaltes in Japan.

Prof. Dr. Yukihiro Ozaki und seiner Arbeitsgruppe (Kwansei-Gakuin Universität, Sanda, Japan) danke ich für die freundliche Aufnahme und die unvergessliche Zeit in Japan.

Des Weiteren möchte ich meinen Kollegen danken für ihre Hilfsbereitschaft, das angenehme Arbeitsklima und die Tatsache, dass es immer Spaß gemacht hat, zur Arbeit zu kommen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie, besonders bei meinen Eltern und meinen Freunden bedanken, die mich während meines Studiums und der Doktorarbeit immer unterstützt haben.

Für Tobias, in Verbundenheit und Dankbarkeit.

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Biologisch abbaubare Polymere	3
2.2 Polyhydroxyalkanoate (PHAs)	7
2.2.1 Allgemein	7
2.2.2 Eigenschaften von Polyhydroxyalkanoaten	9
2.2.3 Aufbau und Struktur	10
2.2.4 Abbau von Polyhydroxyalkanoaten	11
2.3 Poly(ϵ -caprolacton) und P(3-hydroxybutyrat)/Poly(ϵ -caprolacton) Blends.....	12
2.4 Infrarot-Spektroskopie	13
2.4.1 Allgemeines Prinzip	13
2.4.2 Molekülschwingungen	16
2.4.3 Fourier-Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie.....	22
2.5 Rheo-optische FT-IR Spektroskopie.....	25
2.5.1 Einführung	25
2.5.2 Theorie des IR-Dichroismus	26
2.6 Mechanische Eigenschaften	30
2.7 Thermische Untersuchungen.....	33
2.7.1 Thermogravimetrische Analyse/Differenz-Thermoanalyse/FT-IR spektroskopische Messungen	33
2.7.2 Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC).....	36
2.8 Bildgebende FT-IR Spektroskopie	37
2.9 Zwei-Dimensionale (2D) Korrelationsspektroskopie	39
2.9.1 Allgemeines Prinzip	39
2.9.2 Perturbation-Correlation Moving-Window 2D (PCMW2D) Korrelationsspektroskopie.....	43
3. Untersuchte Materialien und Experimentelle Methoden	46
3.1 Untersuchte Polymerproben	46
3.2 Rheo-optische FT-IR Spektroskopie.....	46
3.3 Temperaturabhängige FT-IR Spektroskopie	48
3.4 TGA/DTA/FT-IR spektroskopische Untersuchungen.....	49
3.5 Bildgebende FT-IR Spektroskopie.....	50
3.6 Dynamische Differenz Kalometrische (DSC) Untersuchungen	51

4. Ergebnisse und Diskussion	52
4.1 Rheo-optische FT-IR Spektroskopie.....	52
4.1.1 Poly(3-hydroxybutyrat)(PHB) Homopolymer	52
4.1.2 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) (P(HB-co-HV)) Copolymer	53
4.1.3 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat)(P(HB-co-HO)) Copolymer	57
4.1.4 Poly(3-hydroxybutyrat-co-6-hydroxyhexanoat) (P(HB-co-6HHx)) Copolymer	59
4.1.5 Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) Homopolymer	63
4.1.6 PHB/PCL Polymerblend und Anwendung der 2D FT-IR Korrelationsspektroskopie	66
4.2 Temperaturabhängige FT-IR spektroskopische Untersuchungen.....	74
4.2.1 Schmelzverhalten von PHB und Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie.....	74
4.2.2 Schmelzverhalten von PCL und Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie.....	88
4.2.3 Schmelzverhalten eines PHB/PCL Blends und Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie.....	93
4.2.4 Kristallisationsverhalten von Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) (P(HB-co-HV)) Copolymeren	100
4.2.5 Kristallisationsverhalten von Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat) P(HB-co-HO) Copolymeren	107
4.2.6 Kristallisationsverhalten von Poly(3-hydroxybutyrat-co-6-hydroxyhexanoat) P(HB-co-6HHx) Copolymeren	110
4.3 TGA/DTA/FT-IR spektroskopische Untersuchungen.....	113
4.3.1 Poly(3-hydroxybutyrat) in N ₂ Umgebung	113
4.3.2 Poly(3-hydroxybutyrat) in O ₂ Umgebung	116
4.3.3 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) Copolymer in N ₂ und O ₂ Umgebung	119
4.3.4 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat) Copolymer in N ₂ und O ₂ Umgebung.....	121
4.3.5 Poly(3-hydroxybutyrat-co-6-hydroxyhexanoat) Copolymer in N ₂ und O ₂ Umgebung.....	123
4.3.6 Abhängigkeit der thermischen Zersetzung von Poly(ϵ -caprolacton) Homopolymer in N ₂ Umgebung vom Molekulargewicht.....	126
4.3.7 Abhängigkeit der thermischen Zersetzung vom Molekulargewicht des Poly(ϵ -caprolacton) Homo- polymeres in O ₂ -Umgebung	133
4.4 Bildgebende FT-IR Spektroskopie und DSC Untersuchungen	139
4.4.1 Kristallinität von Poly(3-hydroxybutyrat) und deren Copolymeren.....	139
4.4.2 PHB/PCL (M _n (PCL)=42000 g/mol) Polymermischungen	144
4.4.3 PHB/PCL (M _n (PCL)=80000 g/mol) Polymermischungen	149
4.4.4 Kristallinität einer PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymermischung	152
5. Zusammenfassung.....	156
6. Literaturverzeichnis.....	161

INHALTSVERZEICHNIS

7. Anhang	167
7.1 FT-IR Vergleichsspektren (Gasphase)	167
7.2 Abkürzungsverzeichnis	172
7.3 Veröffentlichungen	173
7.4 Lebenslauf	175

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Kunststoffe beherrschen in unserem Zeitalter unser Leben und sind in vielen Anwendungsbereichen nicht mehr wegzudenken. Sie begleiten uns durch den ganzen Tag, da sie sich vielfältiger verarbeiten lassen und außerdem billiger als die meisten anderen Materialien sind. Kunststoffe dienen nicht nur als Verpackungsmaterial sondern finden auch Bedarf in der Automobil- und der Elektroindustrie, sowie für die Baumaterial- und Möbelherstellung.

Aufgrund steigender Rohölpreise und der Erfordernis zur Reduzierung der CO₂-Emissionen gewinnen biologisch abbaubare Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen mehr an Interesse. Diese können die konventionellen Kunststoffe, die bisher auf Basis von fossilen Rohstoffen hergestellt wurden, in vielen Anwendungen ersetzen. So finden bereits jetzt biologisch abbaubare Kunststoffe beispielsweise im Verpackungssektor oder in Bereichen der Landwirtschaft oder Automobilindustrie ihren Einsatz. Neben den biologisch abbaubaren Kunststoffen, die auf Basis pflanzlich nachwachsender Rohstoffe, wie Stärke, Cellulose oder Polymilchsäure (PLA), gewonnen werden, bilden die Polyhydroxyalkanoate (PHAs) eine Klasse biologisch abbaubarer Kunststoffe, die in verschiedenen Bakterien durch Fermentation synthetisiert werden können. Als häufigster Vertreter dieser Stoffklasse gilt das Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB), seine Eigenschaften werden oft mit dem konventionellen Kunststoff Polypropylen (PP) verglichen. Beide Polymere haben einen ähnlichen Schmelzbereich, der bei etwa 175 °C liegt, jedoch ist PHB im Gegensatz zu Polypropylen (PP) spröde und deutlich steifer. Aus diesem Grund ist das Ziel vieler Forschungsgruppen, die Eigenschaften von PHB zu verbessern, um so die Vielzahl von Anwendungen weiter zu erhöhen. Eine Möglichkeit besteht in der Copolymerisation von PHB mit anderen PHAs, wie beispielsweise dem Poly(3-hydroxyvalerat) (PHV). Dieses Copolymer ist wohl das bekannteste und unter dem Namen MetabolixTM bekannt. Außerdem führt das Mischen von PHB mit anderen Polymeren zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften; so werden im Rahmen dieser Arbeit Polymermischungen aus PHB und Poly(ϵ -caprolacton) (PCL), einem konventionellen, aber biologisch abbaubaren Polymer, hergestellt.

Im Mittelpunkt dieser Doktorarbeit stehen als Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Eigenschaften biologisch abbaubarer Polymere eine Vielzahl von verschiedenen

Kombinationstechniken der FT-IR Spektroskopie. Mit Hilfe rheo-optischer FT-IR spektroskopischer Messungen werden neben den mechanischen Eigenschaften auch molekulare Orientierungseffekte der Kunststoffe untersucht. Die temperaturabhängige FT-IR Spektroskopie erlaubt Aussagen über Ordnungszustände im Hinblick auf das Kristallisations- und Rekristallisationsverhalten während Aufheiz- und Abkühlvorgängen. Eine weitere thermische Analysenmethode ist die TGA/DTA/FT-IR Spektroskopie. Diese gibt Auskunft über Zersetzungsprozesse und die entsprechenden Zersetzungsprodukte von Polymersystemen in verschiedenen Umgebungen (N_2 bzw. Ar und O_2). Durch Anwendung der bildgebenden FT-IR Spektroskopie sollen Informationen über die Phasenseparation in Polymermischungen gewonnen werden und die Unterschiede der Kristallinität verschiedener Polymersysteme diskutiert werden. Mit Hilfe der erzielten Ergebnisse können biologisch abbaubare Polymersysteme mit verbesserten Materialeigenschaften erhalten werden und in den verschiedensten industriellen Bereichen schnellere Anwendung finden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Biologisch abbaubare Polymere ^[1-10]

Biologische abbaubare Polymere sind Kunststoffe, die auf Basis nachwachsender Rohstoffe oder durch vollsynthetische Produkte hergestellt werden können. Sie haben gegenüber den konventionellen Kunststoffen den großen Vorteil, dass sie kompostierbar sind. Die Eigenschaft der biologischen Abbaubarkeit ist abhängig von dem Aufbau des Kunststoffes. Entscheidend ist, dass die Zugänglichkeit der Polymerketten für die Pilze oder Bakterien im Kompost gegeben ist. Ein weiteres wichtiges Merkmal ist, dass die Spaltprodukte aus den einzelnen Bausteinen des Polymers verträglich und zusätzlich verwertbar für die Enzyme sind. Sind diese Voraussetzungen gegeben, bleiben nach dem biologischen Abbau eines zu entsorgenden Kunststoffes nur Kohlendioxid, Wasser und Zellmasse der abgestorbenen oder lebenden Mikroorganismen über. Durch Herstellung biologisch abbaubarer Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen kann ein natürlicher Kreislauf und somit ein biologisches Gleichgewicht entstehen, wodurch die Kosten bei der Abfallbeseitigung reduziert werden (Abbildung 1).

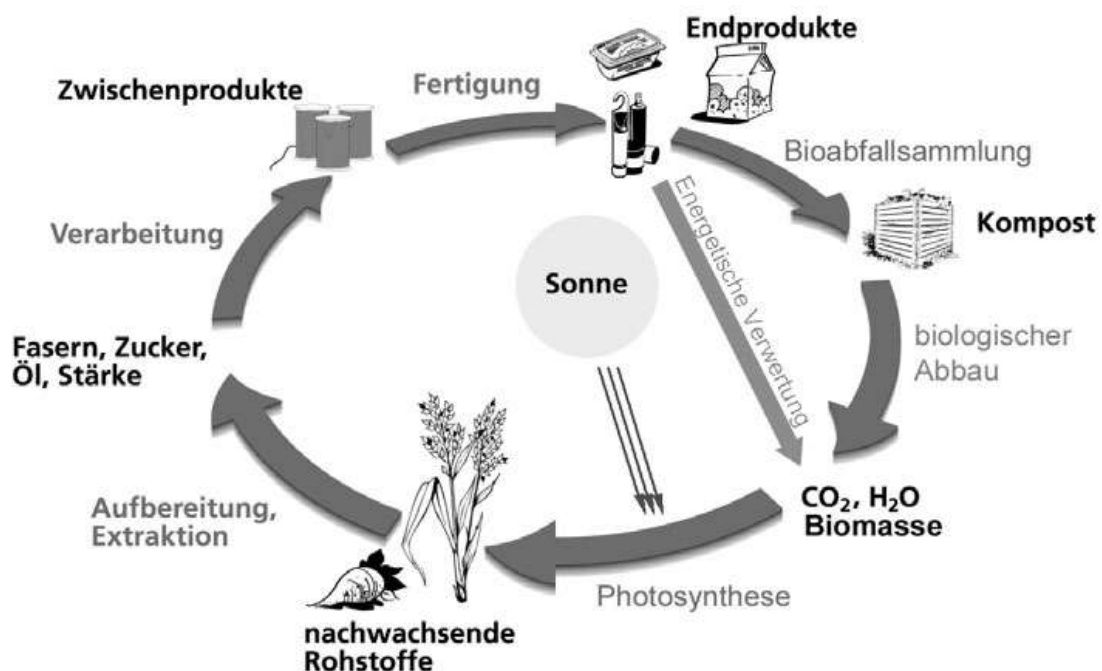


Abbildung 1: Kreislauf biologisch abbaubarer Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe^[1]

Unter dem wirtschaftlichen Gesichtspunkt ist die Nutzung von Biokunststoffen auf Grundlage natürlicher Rohstoffe von großem Vorteil, aufgrund der Einsparung fossiler Ressourcen und der Verringerung von CO₂-Emissionen, weshalb diese zu einer wichtigen Erneuerung für eine nachhaltige Entwicklung beitragen. Heutzutage liegt der Verbrauch konventioneller Kunststoffe in der EU bei ca. 40 Millionen Tonnen mit einem durchschnittlichen Wachstum von jährlich 5%. Der Anteil am Erdölverbrauch zur Synthese konventioneller Kunststoffe liegt bei etwa 5 % und erscheint vergleichsweise klein, trotzdem sollte jedem bewusst sein, wie abhängig die Kunststoffindustrie vom Erdöl ist.^[1] Aufgrund der starken Nachfrage und politischer Auseinandersetzungen ist seit den letzten Jahren ein Preisanstieg für Erdöl und Erdgas zu beobachten, der sich auch auf dem Markt konventioneller Kunststoffe widerspiegelt. So erscheint es von großer Wichtigkeit und Dringlichkeit biologisch abbaubare Kunststoffe in diesem bedeutsamen Wirtschaftszweig zu implementieren. Seit jüngster Zeit steigt auch das Interesse vieler Chemieunternehmen Biokunststoffe herzustellen, die beispielsweise unter den Namen BiopolTM, MirelTM und Ecoflex[®] u.a. vertrieben werden. Zu den biologisch abbaubaren Polymeren auf Basis natürlicher Rohstoffe gehören beispielsweise die Polyhydroxyalkanoate (PHAs), Stärke, Cellulose oder Polymilchsäure (PLA). Zu den synthetischen Kunststoffen zählen Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) oder Polybutylensuccinat.



Abbildung 2: Zertifizierungssymbol zum Nachweis biologisch abbaubarer Kunststoffe nach DIN 54900^[2]

Um als biologisch abbaubarer Kunststoff zu gelten, existiert seit 1998 eine Deutsche Industrienorm zur „Prüfung der Kompostierbarkeit von Kunststoffen“ (DIN 54900) mit dem dazugehörigen Zertifizierungssymbol (Abbildung 2). Dabei erfolgt neben einer chemischen Prüfung (z.B. das Vorhandensein von Schwermetallen) auch eine Prüfung auf die vollständige Abbaubarkeit innerhalb einer bestimmten Zeit und eine Prüfung der Ökotoxizität der Komposte in Laborversuchen.

Interessante Anwendungsmöglichkeiten von Biokunststoffen finden sich vor allem für Verpackungsmaterialien von Lebensmitteln. So bietet beispielsweise ALDI SÜD seit neustem seinen Kunden eine Tragetasche aus biologisch abbaubarem Kunststoff an (Abbildung 3). Dabei handelt es sich um einen Kunststoff, der unter dem Handelsnamen Ecovio® bekannt ist und von der Firma BASF hergestellt wird.^[4]



Abbildung 3: Kompostierbare Tragetasche von ALDI SÜD^[3]

Eine weitere Möglichkeit für die Anwendung biologisch abbaubarer Kunststoffe bietet der Agrarbereich. Folglich können abbaubare Pflanzentöpfe zusammen mit den Wurzelballen eingepflanzt werden, wo sie sich dann zersetzen. Interessant ist auch der Einsatz von abbaubaren Mulchfolien, die der Landwirt einfach unterpflügen kann (Abbildung 4). Das ist kostengünstiger als die Folien nach dem Gebrauch wieder mühsam vom Feld einzusammeln.



Abbildung 4: Biologisch abbaubare Mulchfolien^[5]

In den medizinischen Bereichen finden Biokunststoffe vor allem ihren Gebrauch als Implantatmaterial (Schrauben, Nägel usw.) oder resorbierbare Fäden. Die eingesetzten Implantate bauen sich in berechenbaren Zeiten im Körper ab, wodurch eine weitere Operation zur Entnahme überflüssig wird. Des Weiteren entwickeln zurzeit Forscher der Empa Materials Science & Technology auf Basis von Polyhydroxyalkanoaten eine künstliche Sehne. Diese soll neben der Belastbarkeit und Zugfestigkeit auch das Zusammenwachsen der beschädigten Sehne optimieren und nach annehmbarer Zeit im Körper abgebaut werden.^[6] Bei der Verwendung von Biokunststoffen, speziell auf Stärkebasis, als Füllmaterial für Autoreifen ergibt sich eine Senkung des Rollwiderstandes, die zu einer Verringerung des Kraftstoffes führt.

Biologisch abbaubare Kunststoffe ermöglichen eine Vielzahl von Anwendungen und zeigen sich in ihrer Vielfalt vielversprechend. Wirtschaftlich vertretbar ist allerdings ein Umstieg auf kompostierbare Kunststoffe nur in bestimmten Industriezweigen, in denen die Abbaubarkeit einen Zusatznutzen bringt.

2.2 Polyhydroxyalkanoate (PHAs) ^[10-21]

2.2.1 Allgemein

Poly(hydroxyalkanoate) (PHAs) sind thermoplastische lineare Polyester, die durch eine Vielzahl von Bakterien durch Fermentation synthetisiert werden können. Zu dem wichtigsten und ersten Vertreter der PHAs gehört das Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB). Es wurde erstmals im Jahre 1923 von Lemoigne am Institut Pasteur entdeckt.^[10] Erst in den frühen 60er Jahren des 20. Jahrhunderts waren die Isolierung und die Produktion von PHB aus Bakterien allerdings möglich. Heutzutage wurden PHAs schon in mehr als 300 Mikroorganismen nachgewiesen, von denen besitzen *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Ralstonia* *Aeromonas* und *Alcaligenes eutrophus* die größte Relevanz hinsichtlich ihrer großtechnischen Produktionsprozesse.^[11] Die Bakterien haben die besondere Eigenschaft, die PHAs in Form von Granulaten als Energiespeicher, die bis zu 90 % Trockenmasse enthalten, zu akkumulieren.^[2] Die nachstehende Abbildung 5 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme von Bakterien (*Alcaligenes eutrophus*) mit PHB Granulaten.

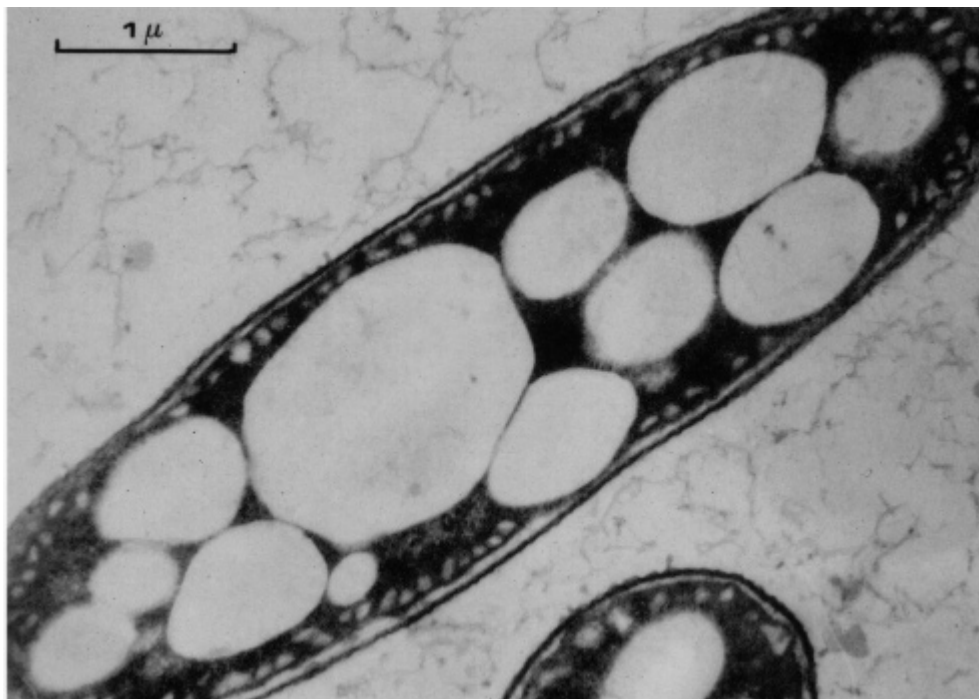


Abbildung 5: TEM-Aufnahme von Bakterien mit PHB Granulaten^[10]

Die Synthese von PHB durch Fermentation ist allerdings mit Nachteilen behaftet, so dass die Isolierung der Polymere aufwändig und der notwendige Einsatz von Glucose ein teures

Substrat ist. Eine mögliche Alternative zur Gewinnung von PHAs ist die Nutzung von genmanipulierten Pflanzen^[5] oder die Anwendung von Bakterien, die anspruchsloser im Hinblick auf das erforderliche Substrat sind. Chemisch synthetisiert wird PHB durch eine Ringöffnungspolymerisation von Butyrolacton; außerdem bietet sich als eine weitere Synthesemöglichkeit die Copolymerisation von Propenoxid und Kohlenmonoxid zu PHB.^[12]

PHAs haben die folgende allgemeine chemische Struktur:

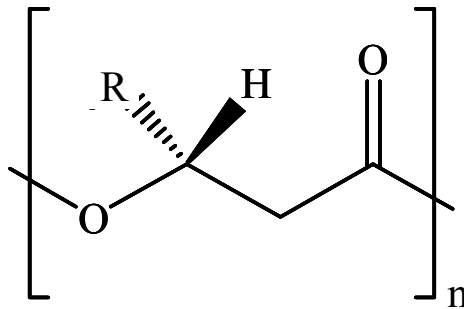


Abbildung 6: Chemische Struktur der Poly(hydroxyalkanoate) (R= Alkylgruppen)

R=	H,	Poly(3-hydroxypropionat) PHP
R=	Methyl	Poly(3-hydroxybutyrat) PHB
R=	Ethyl	Poly(3-hydroxyvalerat) PHV
R=	Propyl	Poly(3-hydroxyhexanoat) PHHx
R=	Butyl	Poly(3-hydroxyheptanoat) PHH
R=	Pentyl	Poly(3-hydroxyoktanoat) PHO

Bislang konnten ungefähr 125 verschiedene Monomerbausteine erfasst werden, deren Kohlenstoffketten von C₃ bis C₁₈ variieren. Basierend auf der Entdeckung von zahlreichen Monomeren mit längeren Kettenlängen werden diese in Abhängigkeit ihrer Kettenlänge wie folgt eingeordnet:

- Scl-PHAs (short chain length PHAs) → Kettenlänge: C₃-C₅
- Mcl-PHAs (medium chain length-PHAs) → Kettenlänge: C₆-C₁₆

2.2.2 Eigenschaften von Polyhydroxyalkanoaten

Die Eigenschaften von PHAs variieren aufgrund der Vielzahl der Monomere; so zeigt beispielsweise das PHB einen relativ steifen und spröden Charakter im Gegensatz zum Poly(4-hydroxybutyrat) (P4HB), welches sich gummiartig bzw. elastisch verhält. Theoretisch kann dementsprechend für jede Anwendung ein geeignetes PHA mit den erforderlichen Eigenschaften hergestellt werden. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften sind abhängig von der Kettenlänge und der Art der Seitenkette; dabei gilt, je länger die Seitenkette, desto elastischer sind die Polymere.

Das bekannteste Polymer der Klasse der Polyhydroxyalkanoate ist das PHB. Seine Eigenschaften werden häufig mit Polypropylen verglichen; beide Polymere haben einen ähnlichen Schmelzbereich, Glasumwandlungspunkt und eine ähnliche Kristallinität. Jedoch kommt das PHB durch sein steifes und sprödes Verhalten für viele Anwendungen nicht in Frage. Die Synthese von PHA-Copolymeren mit dem Baustein PHB verändern die Eigenschaften. So weist beispielsweise das Copolymer Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) P(HB-co-HV) eine geringere Kristallinität, eine niedrigere Schmelztemperatur und ein elastischeres Verhalten im Vergleich zum Homopolymer PHB auf. Dieses Copolymer wird im Handel unter dem Namen MetabolixTM vertrieben. Die nachstehende Tabelle 1 präsentiert einen Überblick einiger physikalischer und mechanischer Eigenschaften von PHB und seinem Copolymer P(HB-co-HV) verglichen mit dem konventionellen Polymer Polypropylen (PP).

Tabelle 1: Eigenschaften von PHB und P(HB-co-HV) (PHV-Anteil 20 mol%) im Vergleich zu PP^[20]

Parameter	PHB	P(HB-co-HV)	PP
Schmelztemperatur [°C]	177	145	176
Glasumwandlungspunkt [°C]	2	-1	-10
Kristallinität [%]	60	56	50-70
Zugfestigkeit [MPa]	43	20	38
Dehnung bis Bruch [%]	5	50	400

2.2.3 Aufbau und Struktur

PHB ist ein optisch-aktiver linearer Polyester und bildet eine rechtsdrehende 2_1 Helix mit doppelter Schraubenachse aus,^[21] dabei ist der Phasenabstand 0,567 nm. PHB weist ein hohes Maß an Kristallinität (55-70 %) auf. Es bildet extrem dünne Kristalle, die in länglichen kristallinen Lamellen organisiert sind und beim Abkühlen aus der Schmelze in Sphärolithen oder in der Lösung ausgebildet werden.^[14] Dabei hat die Lamellenstruktur in PHB Sphärolithen in der Regel eine Dicke von 5 nm.

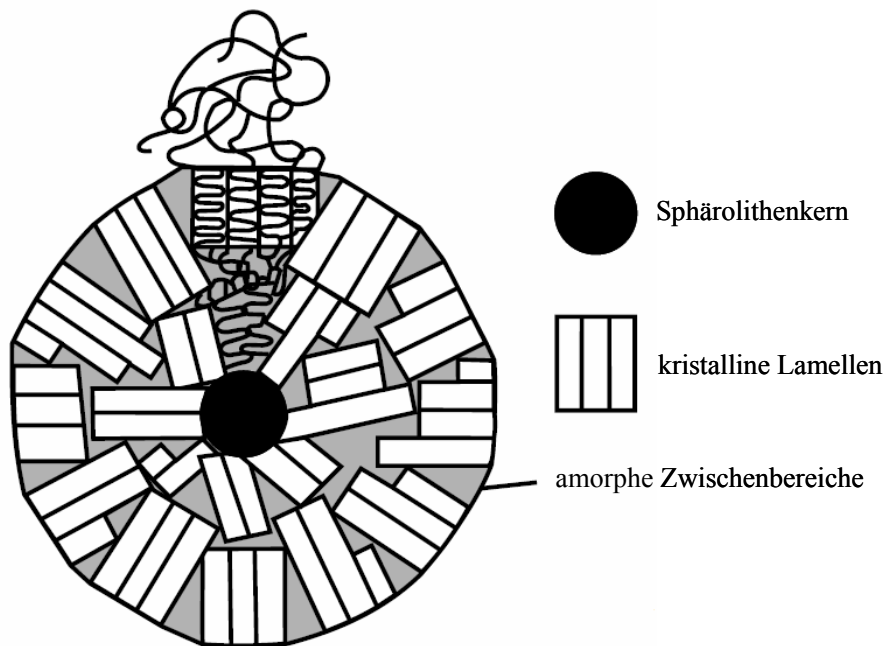


Abbildung 7: Struktureinheit eines Sphärolithen^[22]

Copolymere von PHB mit anderen langkettigen Polyhydroxyalkanoaten bilden auch eine lamellare Struktur aus, die jedoch aufgrund der längeren Seitenketten eine geringere Ordnung aufweisen. Als Folge der weniger organisierten lamellaren Strukturen der PHB Copolymere kann im Vergleich zum reinen PHB Homopolymer die niedrigere Schmelztemperatur, niedrigere Kristallinität und eine größere mechanische Beanspruchung erklärt werden.

2.2.4 Abbau von Polyhydroxyalkanoaten

Ein wichtiger Grund für das Interesse an PHAs ist ihre biologische Abbaubarkeit durch Bakterien hauptsächlich zu Kohlenstoffdioxid und Wasser. Dabei kann der Abbauprozess intra- oder extrazellulär verlaufen. Bei der intrazellulären Zersetzung werden die PHAs in Bakterien, die diese auch synthetisieren, durch deren Enzyme abgebaut. Der extrazelluläre Abbau der PHAs erfolgt auch durch die Enzyme von Bakterien oder Pilzen, die allerdings nicht in der Lage sind diese herzustellen.



Abbildung 8: Shampooflasche aus PHA vor und nach einem Abbauprozess. In feuchte Erde eingelegt und für sechs Wochen bei 30 °C inkubiert.^[19]

Alternativ können die PHAs auch thermisch abgebaut werden, dabei wird die Struktur der Polymere zerstört und die PHAs zuerst in ihre Oligomere bzw. Monomere und kleinere Struktureinheiten zerlegt. Der Abbau von PHAs im menschlichen Körper erfolgt hydrolytisch, wodurch das Polymer durch Enzyme in seine Monomere zersetzt wird, das durch die katalytische Wirkung der Enzyme reguliert wird.

Die Abbaugeschwindigkeit hängt im Allgemeinen neben den Umgebungsbedingungen auch vom Aufbau und den physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere ab. Beispielsweise sind die P(HB-co-HV) Copolymere auf Grund der geringeren Kristallinität leichter zugänglich für die Enzyme als das PHB Homopolymer.

2.3 Poly(ϵ -caprolacton) und P(3-hydroxybutyrat)/Poly(ϵ -caprolacton) Blends^[23-27]

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) ist ein teilkristalliner, linearer aliphatischer Polyester und gehört auch zu der Gruppe der biologisch abbaubaren Polymere. PCL wird nicht auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt, sondern durch eine Ringöffnungspolymerisation seines Monomeren, dem ϵ -Caprolacton, initiiert durch einen Alkohol oder ein Diol in Anwesenheit eines Katalysators. Seine chemische Struktur ist in der nachstehenden Abbildung 9 dargestellt.

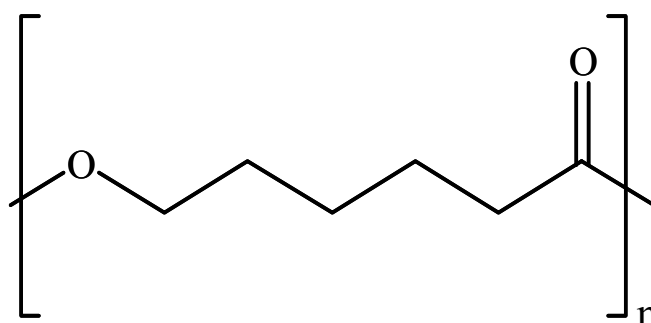


Abbildung 9: Chemische Strukturformel von PCL

PCL hat eine Schmelztemperatur um 60 °C und seine Glasübergangstemperatur liegt bei etwa -60 °C. Das Polymer hat eine regelmäßige Struktur und kristallisiert zu etwa 50 % in Form von Sphärolithen. Innerhalb der Lamellen kristallisieren die Ketten in der planaren Zick-Zack Konformation. Das PCL besitzt sehr gute mechanische Eigenschaften und findet vor allem Anwendung als Biomaterial und wird oft als Komponente bei der Herstellung von Polymermischungen sog. Blends verwendet.

Im Mittelpunkt der Doktorarbeit stehen neben den Untersuchungen von PHB Homopolymeren und Copolymeren auch die Charakterisierung von PHB/PCL Polymermischungen (Blends). Polymermischungen spielen eine entscheidende Rolle in der Polymerindustrie. Ein Blend besteht meistens aus zwei oder mehreren verschiedenen Polymeren, die sich homogen oder heterogen verteilen. Polymermischungen haben andere Eigenschaften als ihre einzelnen Komponenten. Die Herstellung von Polymerblends erweist sich oft als schneller und preiswerter Prozess, im Vergleich zur Entwicklung neuer Materialien. So können beispielsweise die mechanischen Eigenschaften von PHB durch Herstellung von Polymermischungen mit PCL verbessert werden.

2.4 Infrarot-Spektroskopie ^[28-32]

2.4.1 Allgemeines Prinzip

Die Spektroskopie ist ein Sammelbegriff für eine Reihe experimenteller Verfahren, die untersuchen, wie eine Probe Energie in Form von Lichtquanten aufnehmen oder abgeben kann. Die Energie eines Lichtquants entspricht dabei der Energiedifferenz zweier quantenmechanischer Zustände.

$$\Delta E = h \cdot \nu$$

Gleichung 1

ΔE = Energiedifferenz [J]

h = Plancksche Konstante [$6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s]

ν = Frequenz [Hz oder s^{-1}]

Die Gleichung 1 wird auch als Grundgleichung der Spektroskopie bezeichnet. Die Energiedifferenz ΔE hängt von der chemischen Zusammensetzung einer Probe oder von der Struktur eines Moleküls ab und enthält daher wichtige Informationen.

Die Spektroskopie deckt neben dem Bereich des sichtbaren Lichts das gesamte Gebiet des elektromagnetischen Spektrums ab, von den Radiowellen bis hin zur γ -Strahlung. Die folgende Tabelle zeigt einen Überblick der verschiedenen Strahlungsarten.

Tabelle 2: Wichtige elektromagnetische Strahlungen und Spektroskopiearten

Elektrom.-Strahlung	Wellenlänge	Art der Anregung	Spektroskopieart
Röntgenstrahlung	unter 100 nm	innere Elektronen	Röntgenspektroskopie
Ultraviolettes Licht	100 bis 400 nm	Valenzelektronen	UV-Spektroskopie
Sichtbares Licht	400 bis 780 nm	Valenzelektronen	VIS-Spektroskopie
Infrarotes Licht	800 bis 50000 nm	Molekülschwingungen und Molekülrotationen	IR-Spektroskopie

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass sich die Infrarot-Spektroskopie über den Wellenlängenbereich von 800 bis 50000 nm erstreckt. Die infrarote Strahlung lässt sich jedoch noch in die Bereiche der nahen, mittleren und fernen Infrarotstrahlung unterteilen. Die

nachstehende Tabelle zeigt die Unterteilung der infraroten Strahlung, die Schwingungsart und den Wellenlängenbereich.

Tabelle 3: Überblick der infraroten Strahlung

Art der IR-Strahlung	Wellenlänge	Art der Schwingung
Nahes IR	800 bis 2500 nm	Oberton- und Kombinationsschwingungen
Mittleres IR	2500 bis 25000 nm	Grundschrwingungen
Fernes IR	25000 bis 50000nm	Grundschrwingungen und Rotationen

Die Moleküle werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Die folgende Abbildung (Abbildung 10) zeigt, dass sich dieser an den sichtbaren Bereich nach größeren Wellenlängen anschließt.

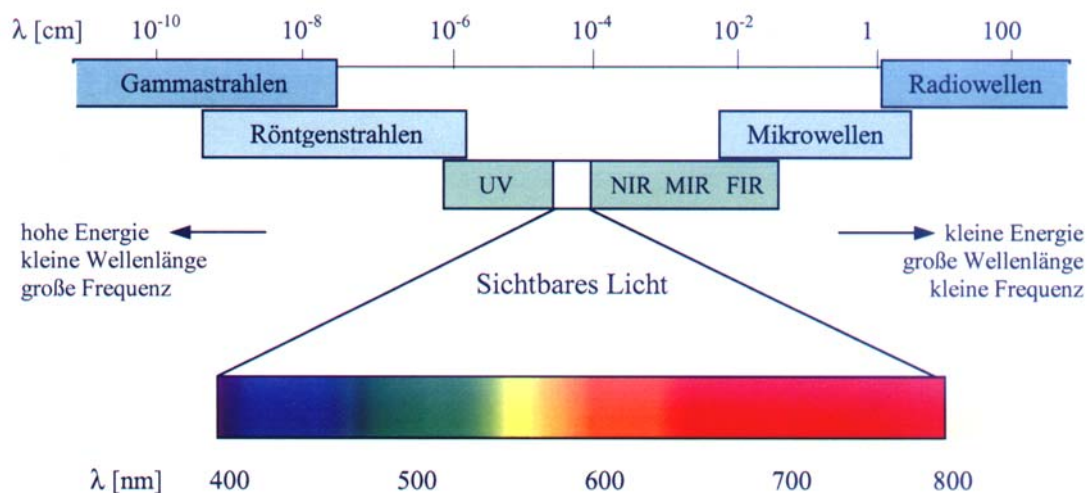


Abbildung 10: Das elektromagnetische Spektrum^[33]

Als infrarotaktiv werden die Schwingungen von Molekülen bezeichnet, die ein permanentes Dipolmoment aufweisen oder bei denen sich während des Schwingungsvorganges das Dipolmoment ändert. Die periodische Änderung eines Dipolmomentes durch Schwingung kann nur mit ganz bestimmten Frequenzen erfolgen. Eine Energieabsorption tritt dann ein, wenn die Strahlungsfrequenz mit einer möglichen Dipolfrequenz übereinstimmt. Die Intensität der Absorption hängt von der Größe der Dipolmomentänderung und von der Richtung ab, die der Dipol zum elektrischen Vektor der einfallenden Strahlung einnimmt.

Die Lage der Absorptionsbanden in einem IR-Spektrum kann in der Einheit Wellenlänge der absorbierten Strahlung ausgedrückt werden. Am häufigsten wird jedoch die Einheit Wellenzahl (cm^{-1}) verwendet. Diese hat den Vorteil, dass sie der Frequenz der absorbierten Strahlung und damit der Energie direkt proportional ist. Die Wellenzahl ist der reziproke Wert der Wellenlänge. Sie gibt dabei an, wie viele Wellen der Infrarot-Strahlung auf einen Zentimeter kommen.

Es gilt:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Gleichung 2}$$

$$\lambda \cdot \nu = c \quad \text{Gleichung 3}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c \cdot \bar{\nu} \quad \text{Gleichung 4}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad \text{Gleichung 5}$$

$$\Rightarrow \Delta E \sim \bar{\nu}$$

$\lambda =$ Wellenlänge [cm]

$c =$ Lichtgeschwindigkeit [$3 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

$\bar{\nu} =$ Wellenzahl [cm^{-1}]

$\nu =$ Frequenz [s^{-1}]

2.4.2 Molekülschwingungen

Der harmonische Oszillator

Als einfachstes Beispiel eines schwingenden Systems sei das mechanische Hantelmodell eines zweiatomigen Moleküls betrachtet. Im Normalzustand haben die beiden Atome der Massen m_1 und m_2 den Gleichgewichtsabstand r_0 . Wird dieser Gleichgewichtsabstand etwa durch Dehnung verändert, so tritt eine den ursprünglichen Zustand wiederherstellende Kraft F auf. Unter der Wirkung dieser Kraft beginnen die Atome sich um die Gleichgewichtslage innerhalb der Grenzen $r_0 - \Delta r < r_0 < r_0 + \Delta r$ zu schwingen. Die folgende Abbildung (Abbildung 11) zeigt das Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls.

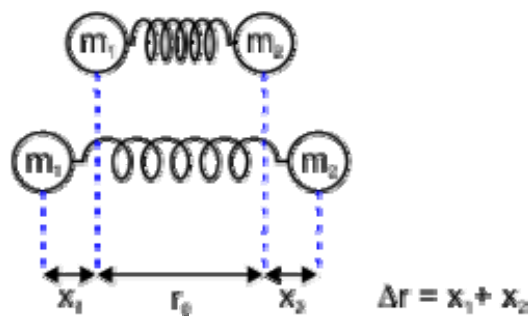


Abbildung 11: Mechanisches Modell eines schwingenden Moleküls^[33]

Diese Schwingung zweier Massenpunkte gegeneinander lässt sich mathematisch einfacher durch ein Modell beschreiben, in dem der eine Punkt ruht und nur der andere schwingt, dabei spricht man von einem Oszillator. Wird ein solches Modell durch Einwirkung äußerer Kräfte um die Strecke x aus der Ruhelage r_0 ausgelenkt, so wirkt dieser Auslenkung eine Kraft F entgegen, die im Falle des harmonischen Oszillators proportional der Größe der Auslenkung x (mit $x = \Delta r$ bzw. im Grenzfall $x = dr$) ist.

Nach dem Hookschen Gesetz gilt:

$$F = -k \cdot dr$$

Gleichung 6

$F =$ rücktreibende Kraft [N]

$k =$ Federkonstante oder Kraftkonstante [kg/s^2]

$dr =$ Auslenkung aus der Ruhelage [m]

Es entsteht eine harmonische Schwingung, die stets nach beiden Seiten zur ursprünglichen Auslenkung x_0 führt. Für die Auslenkung $x = dr$ dieser Schwingung in Abhängigkeit von der Zeit t folgt nach der klassischen Mechanik:

$$F_a = m \cdot a = \frac{d^2 r}{dt^2} = F_D = -k \cdot dr \quad \text{Gleichung 7}$$

$a =$ Beschleunigung [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]

Um die Gleichung 7 zu lösen, wird die allgemeine Schwingungsgleichung 6 und deren zweite Ableitung in Gleichung 7 eingesetzt und man erhält:

$$r = r_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Gleichung 8}$$

$$r'' = -\omega^2 \cdot r_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Gleichung 9}$$

Die Lösung ist:

$$-\mu \cdot \omega^2 \cdot r_{\max} \cdot \sin(\omega t) = -k \cdot r_{\max} \cdot \sin(\omega t)$$

$$-\mu \cdot \omega^2 = -k$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Gleichung 10}$$

$\omega =$ Winkelgeschwindigkeit [s]

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{reduzierte Masse [kg]}$$

Die Schwingungsfrequenz ergibt sich aus

$$\omega = 2\pi\nu \quad \text{Gleichung 11}$$

zu

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Gleichung 12}$$

Beim Schwingungsvorgang ändert sich die potentielle Energie des Oszillators, die sich durch die folgende Gleichung berechnen lässt.

$$V(r) = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \Delta r^2 = 2 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu^2 \cdot \Delta r^2 \quad \text{Gleichung 13}$$

$V(r)$ = potentielle Energie [J]

Die folgende Abbildung (Abbildung 12 A) zeigt die Potentialkurve des harmonischen Oszillators, dabei ist die potentielle Energie gegen den Atomabstand aufgetragen. Die Funktion ergibt eine Parabel, deren Scheitel in der Gleichgewichtslage r_0 liegt.

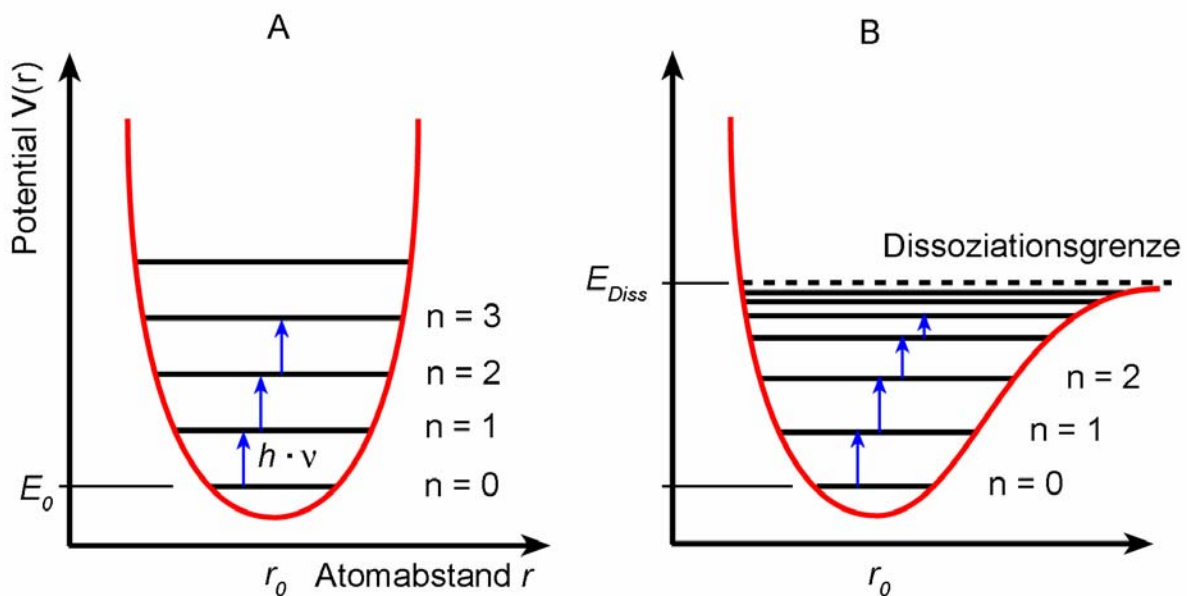


Abbildung 12: Potentialverlauf des harmonischen (A) und anharmonischen (B) Oszillators

Da ein molekularer Oszillator nicht jede beliebige Energie durch Strahlungsabsorption aufnehmen kann, wächst die Auslenkung $x = dr$ nicht monoton von Null an. Die Quantelung erlaubt nur Energiebeträge von $h \cdot \nu$ oder deren Vielfaches. Die Schrödinger-Gleichung liefert

in diesem Falle für die möglichen Energiezustände des Oszillators anstelle von Gleichung 13 den Ansatz:

$$E_v = h \cdot \nu \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{Gleichung 14}$$

E_v = Schwingungsenergie [J]

n = Schwingungsquantenzahl (1,2,3,...)

Ein Molekül geht von seinem Schwingungszustand mit der Quantenzahl n in einen höheren mit der Quantenzahl $n+1$ über, wenn es durch die Absorption eines Photons zu einer Schwingung angeregt wird. Dieser Vorgang ist allerdings nur dann möglich, wenn die damit verbundene Energieänderung gleich der Energie des einfallenden Lichtquantums ist. Diese Bedingung wird als Resonanzbedingung bezeichnet.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h \cdot \nu \quad \text{Gleichung 15}$$

E_1 = Energie nach der Auslenkung [J]

E_2 = Energie vor der Auslenkung [J]

Die Auswahlregel für den harmonischen Oszillator lautet

$$\Delta n = \pm 1 \quad \text{Gleichung 16}$$

da nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus erlaubt sind. Der harmonische Oszillator bietet im Bereich niedriger Schwingungsquantenzahlen gute Näherungen, jedoch erlaubt das Modell keine Schwingungsübergänge größer als ± 1 und versagt in der Nähe der Dissoziationsenergie einer Molekülbindung.

Der anharmonische Oszillator

Um die Wirklichkeit besser beschreiben zu können, geht man zum Modell des anharmonischen Oszillators über. Die oben beschriebene Auswahlregel gilt streng nur für den harmonischen Oszillator. In der Realität stellt das Modell keinen harmonischen Oszillator dar, so kann beispielsweise die Schwingungsamplitude nicht beliebig groß werden. Wenn der Abstand zwischen den beiden Atomen eine bestimmte Grenze übersteigt, tritt eine Bindungsspaltung (Dissoziation) des Moleküls ein. Außerdem setzt das Molekül einer Stauchung eine größere Kraft entgegen als einer Dehnung um den gleichen Betrag dr. Die tatsächliche Potentialkurve stellt daher keine Parabel dar, sondern wird annähernd durch die Potentialkurve der Abbildung 12 B beschrieben.

Die potentielle Energie wird annähernd durch das so genannte Morse-Potential beschrieben.

$$E_v = h \cdot \nu \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) - \chi_e \cdot h \cdot \nu \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{Gleichung 17}$$

χ_e = Anharmonizitätskonstante

Der Potentialverlauf beim anharmonischen Oszillator ist asymmetrisch und der Abstand zwischen den einzelnen Energieniveaus nimmt mit zunehmender Entfernung von der Gleichgewichtslage der Atome ab.

Als Folge der Anharmonizität sind neben dem Übergang eines Moleküls zum nächsthöheren Schwingungsniveau entsprechend der Auswahlregel der Gleichung 16 auch solche mit $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \dots$ erlaubt.

Der Übergang $n=0 \rightarrow n=1$ entspricht der Grundschiwingung, $n=0 \rightarrow n=2$ der ersten Oberschiwingung, die ungefähr die doppelte Frequenz der Grundschiwingung aufweist.

Zahl und Arten von Molekülschwingungen

Der Ausgangspunkt zur Berechnung der Zahl der Molekülschwingungen ergibt sich aus der Zahl der Gesamtfreiheitsgrade F . Diese setzen sich zusammen aus den Freiheitsgraden der Translation F_T , der Rotation F_R und der Schwingung F_S .

D.h.:

$$F=3 \cdot N$$

Gleichung 18

N= Anzahl der Atome je Molekül

Aufgrund der Translation in den drei Raumkoordinaten werden dafür drei und auch für die Rotation werden drei Freiheitsgrade von F subtrahiert. Eine Ausnahme existiert bei linearen Molekülen. Diese haben nur zwei Freiheitsgrade der Rotation, da eine Rotation um die Verbindungsachse der Atome zu keiner Bewegung des Massenschwerpunktes führt.

Die Zahl der eigentlichen Schwingungsfreiheitsgrade F_S reduziert sich somit auf:

-lineare Moleküle

$$F_S = 3N - 5$$

Gleichung 19

-nichtlineare Moleküle

$$F_S = 3N - 6$$

Gleichung 20

Die derart berechneten Schwingungen eines Moleküls nennt man Normal- oder Grundschrwingungen. Je nach Form der Schwingung unterscheidet man zwischen zwei Arten:

- Valenz- oder Streckschwingungen ν

Diese Schwingungen verändern die Bindungslängen zwischen den Atomen. Bei Molekülen, die aus mehr als zwei Atomen bestehen, kann die Änderung der Bindungslängen symmetrisch, antisymmetrisch oder asymmetrisch erfolgen. Die symmetrischen Schwingungen verlaufen unter vollständigem Erhalt der Molekülsymmetrie, wohingegen die anti- und asymmetrischen Schwingungen unter Verlust eines oder mehrerer Symmetrieelemente erfolgen.

- Deformationsschwingungen δ

Während bei dieser Schwingung die Bindungsabstände annähernd konstant bleiben, verändern sich die Bindungswinkel. Man unterscheidet zwischen der Deformationsschwingung in einer Ebene (in plane) und aus einer Ebene (out of plane).

Die nachstehende Abbildung 13 zeigt einige Schwingungsformen anhand der CH₂-Funktionalität.

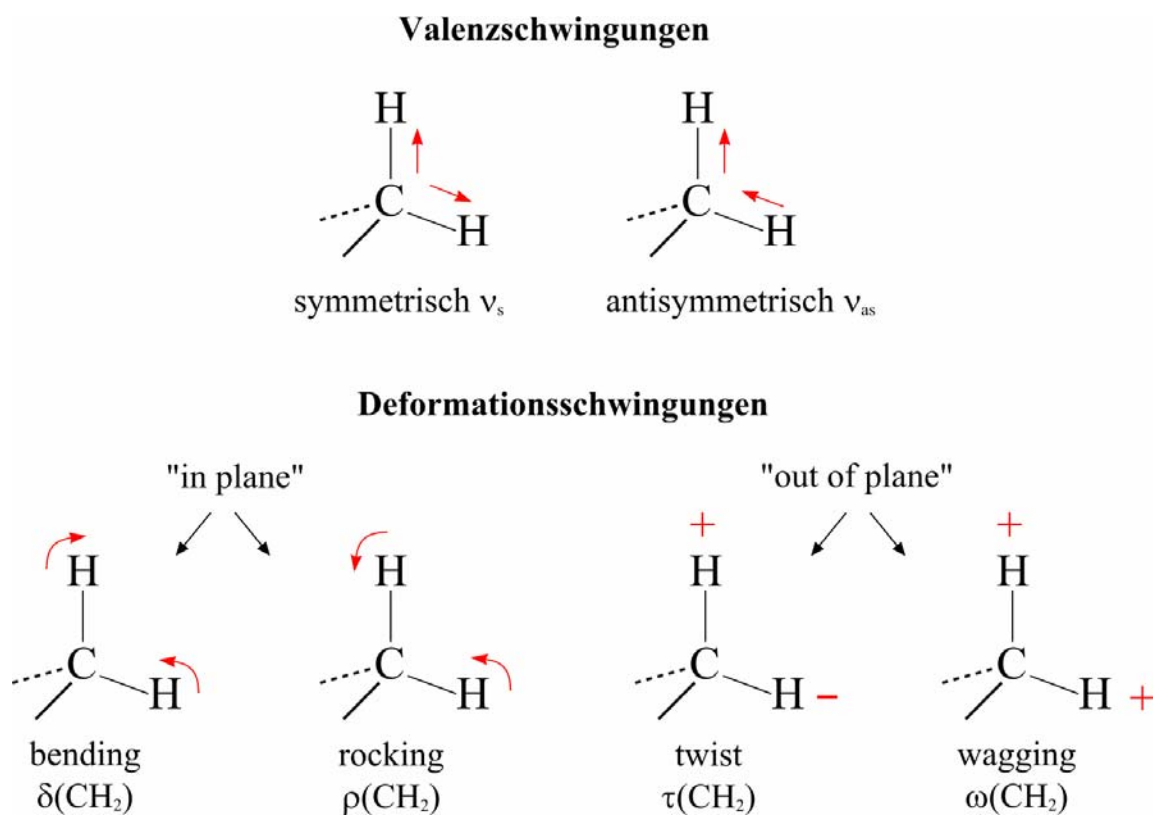


Abbildung 13: Schwingungsformen eines Moleküls, +/-Schwingung aus der Papierebene^[33]

2.4.3 Fourier-Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie

Spektrometer für infrarotspektroskopische Untersuchungen basieren auf folgendem Grundprinzip: die IR-Lichtquelle emittiert die Strahlung, die beim Durchgang durch die Probe abgeschwächt wird. In einem Detektor wird daraufhin die ankommende Reststrahlung registriert und elektronisch in ein Spektrum umgewandelt. Die Anforderung an die Strahlungsquelle besteht darin, dass sie ständig den gesamten interessierenden Frequenzbereich emittiert. Vielfach verwendete Lichtquellen sind z.B. ein weißglühender Nernst-Stift (Zirkondioxid mit Zusätzen an seltenen Erden) oder der so genannte Globar aus Siliciumcarbid.

Die Grundidee der FT-IR Spektroskopie ist die gleichzeitige Aufnahme aller Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor, die den zeitaufwendigen Wellenlängen-Scan dispersiver IR-Spektrometer überflüssig macht.

In der folgenden Abbildung 14 ist der Geräteaufbau eines FT-IR Spektrometers dargestellt.

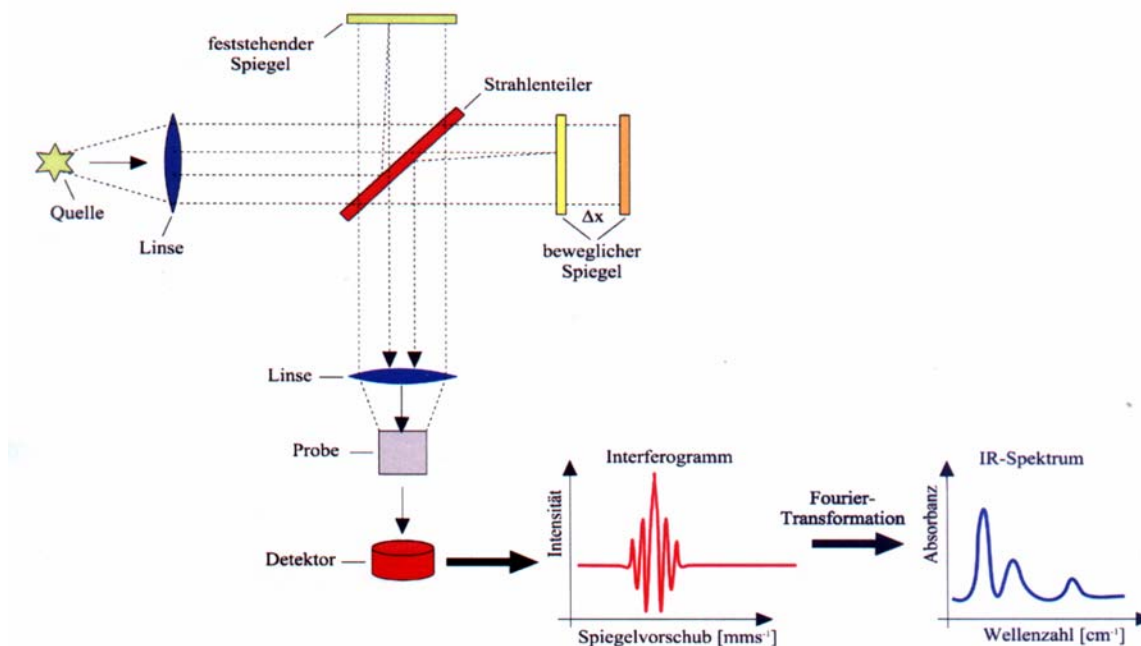


Abbildung 14: Aufbau eines FT-IR Spektrometers nach dem Michelson-Interferometer Prinzip^[33]

Im Michelson-Interferometer trifft die ankommende IR-Strahlung auf eine halbdurchlässige Platte (mit Germanium beschichtetes KBr oder CsI), die als Strahlteiler fungiert. Eine Hälfte der Strahlung wird auf einen fest angebrachten Spiegel abgelenkt, während die andere Hälfte auf einen beweglichen Spiegel auftrifft. Der Abstand des beweglichen Spiegels zur Interferometerplatte kann variiert werden. Beide Spiegel reflektieren die Strahlung zum Strahlenteiler, wo je nach Spiegelposition konstruktive oder destruktive Interferenz auftritt. Das erhaltene Interferogramm bildet eine Überlagerung bzw. Aufsummierung der Interferogramme aller Frequenzen der polychromatischen IR-Strahlung. Die modulierte Strahlung wird nun durch die Probe geführt, wobei sie selektiv absorbiert wird. Der Detektor zeichnet die ankommende IR-Strahlung als Interferogramm auf und wandelt die optischen in elektrische Signale um. Im Computer werden durch Fourier-Transformation die in den Interferogrammen aufsummierten Frequenzinformationen zum IR-Spektrum umgerechnet.

Die FT-IR Spektroskopie bietet drei Vorteile:

1. eine beträchtliche Zeitersparnis: da alle Wellenlängen gleichzeitig im Detektor registriert werden, verringert sich die Messzeit (Multiplex- oder Fellgett-Vorteil).
2. Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses: da wegen des Fehlens eines Spaltsystems die gesamte Leistung der Lichtquelle ausgenutzt wird und nicht nur ein schmaler Wellenlängenbereich registriert wird (Jacquinot-Vorteil).
3. hohe Wellenzahl Präzision: ein He-Ne-Laser (632 nm) wird zeitgleich zum Messvorgang der Spektrenregistrierung eingesetzt und dessen Interferogramm mit einem separaten Detektor erfasst. Damit wird die Frequenzskala des FT-IR Spektrometers an den He-Ne-Laser geknüpft, der als interne Referenz dient (Connes-Vorteil).

2.5 Rheo-optische FT-IR Spektroskopie

2.5.1 Einführung ^[34-36]

Die rheo-optische FT-IR Spektroskopie findet Anwendung für die Charakterisierung von Deformations- und Relaxationsphänomenen in polymeren Festkörpern. Bei dieser Messmethodik wird die mechanische Beanspruchung eines Polymerfilms untersucht und simultan mittels linear polarisierter Strahlung (alternierend parallel und senkrecht zur Streckrichtung) FT-IR Spektren aufgenommen. Das Versuchsprinzip ist in der nachstehenden Abbildung dargestellt.

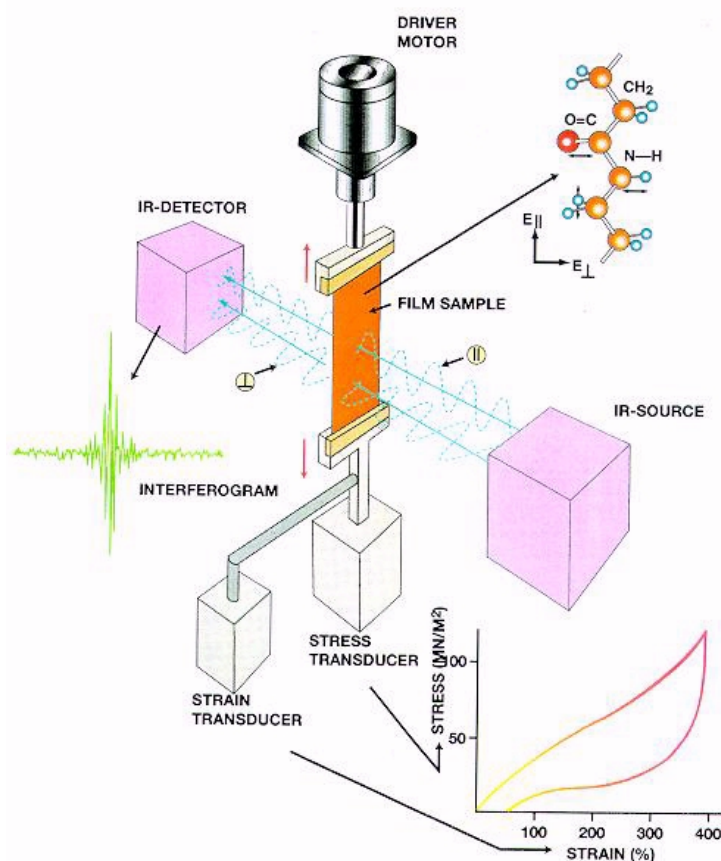


Abbildung 15: Messprinzip der rheo-optischen FT-IR Spektroskopie von Polymerfilmen

Die mechanischen Eigenschaften eines Polymers sind abhängig von der molekularen Struktur und somit von der Kristallisation, Konformation und der Orientierung der Molekülketten. Um das Phänomen der Orientierungseffekte während der mechanischen Beanspruchung von Polymerfilmen näher zu beschreiben nutzt man den IR-Dichroismus (vgl. Kap. 2.5.2). Als Folge der Verstreckung werden die Übergangsmomente der angeregten Schwingungen

verschieden bezüglich der Orientierungsrichtung der einfallenden Strahlung ausgerichtet, wodurch Unterschiede in den Intensitäten der jeweiligen Absorptionsbanden in den Polarisationspektren zu beobachten sind.

2.5.2 Theorie des IR-Dichroismus ^[34-40]

Die Orientierung von Molekülketten in einem Polymer lässt sich bezüglich ihrer Auswirkungen auf die IR Spektren mit dem nachstehenden Modell beschreiben:

Wird ein Polymerfilm mit linear polarisierter Strahlung bestrahlt, werden verschiedene Molekülschwingungen angeregt. Die Absorption der IR-Strahlung wird verursacht durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldvektors \vec{E} mit dem Übergangsmoment \vec{M} (Änderung des Dipolmomentes mit der Normalkoordinate) der beobachteten Schwingung. Die Absorbanz a für eine betrachtete Molekülgruppe ist somit proportional zum Quadrat des Skalarproduktes von \vec{M} und \vec{E} :

$$a = (\vec{M} \cdot \vec{E})^2 = \left(|\vec{M}| \cdot |\vec{E}| \right)^2 \cdot \cos^2 \alpha \quad \text{Gleichung 21}$$

dabei ist α der Winkel zwischen dem Übergangsmoment und dem elektrischen Feldvektor. Basierend auf Gleichung 21 erreicht die Absorbanz ein Maximum wenn \vec{M} und \vec{E} parallel zueinander stehen. Keine Absorption ist zu beobachten, wenn das Übergangsmoment und der elektrische Feldvektor senkrecht zueinander stehen. Bei isotropen Proben ist die Absorbanz unabhängig von der Polarisationsrichtung; das bedeutet, dass die Übergangsmomente statistisch in alle Raumrichtungen verteilt sind. Für den Fall, dass die Übergangsmomente durch eine mechanische Beanspruchung des Polymerfilms eine Vorzugsorientierung einnehmen, wird eine Variation der Absorptionsintensität entsprechend der Richtung der jeweiligen Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung beobachtet. Dieser Effekt der Anisotropie orientierter Proben kann im FT-IR Spektrum durch das dichroitische Verhältnis R charakterisiert werden:

$$R = \frac{A_{||}}{A_{\perp}} \quad \text{Gleichung 22}$$

Für die dichroitische Differenz ΔA gilt:

$$\Delta A = A_{||} - A_{\perp}$$

Gleichung 23

dabei sind $A_{||}$ und A_{\perp} die Absorbanzen der ausgewerteten Absorptionsbande bei parallel bzw. senkrecht polarisierter Strahlung.

Um nun aus dichroitischen Messungen Orientierungsparameter herzuleiten, bedient man sich des Modells nach Fraser.^[40] Es wird angenommen, dass alle Polymerketten uniaxial in einem bestimmten Neigungswinkel θ zur Streckrichtung angeordnet sind. Die Übergangsmomente der Schwingungen liegen dann auf einem Kegelmantel mit dem Winkel γ um die Kettenachse (Abbildung 16).

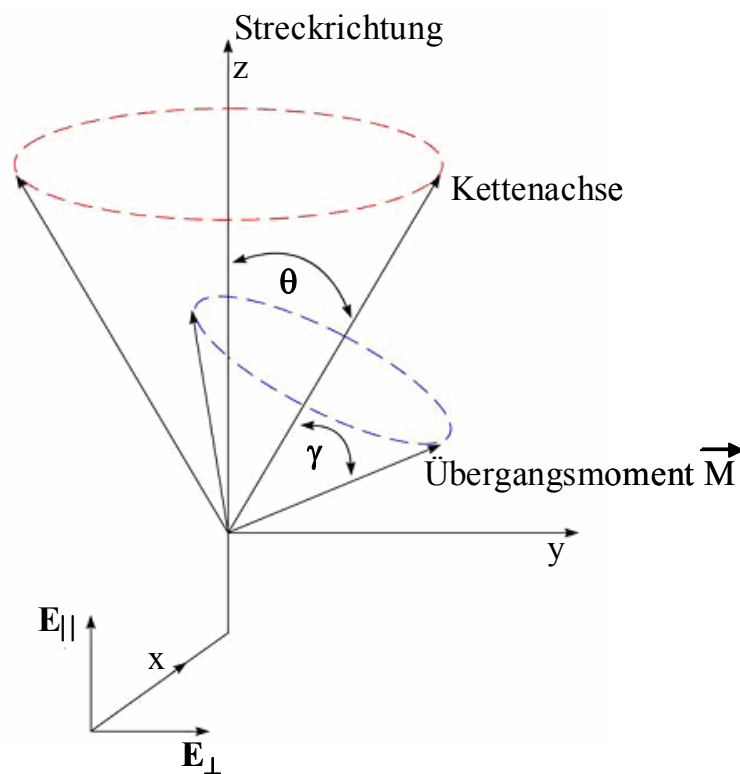


Abbildung 16: Uniaxiales Modell nach Fraser zur Verteilung der Übergangsmomente eines orientierten Polymers^[38]

Für perfekt parallel ausgerichtete Polymerketten ($\theta=0$) lautet das dichroitische Verhältnis dann:

$$R_0 = 2 \cot^2(\gamma) \quad \text{Gleichung 24}$$

R_0 wird dann >1 für $\gamma < 54,74^\circ$ und R_0 wird <1 für $\gamma > 54,74^\circ$. $R_0=1$ (d.h. kein Dichroismus) für $\gamma=54,74^\circ$ (magischer Winkel). Da in der Praxis die Orientierung von Molekülketten nicht perfekt ist, wird ein Faktor f eingeführt. Dabei ist f der Anteil des Polymers, der perfekt uniaxial orientiert ist, während der Rest $(1-f)$ unorientiert ist.

Das dichroitische Verhältnis wird dann wiedergegeben durch:

$$R = \frac{f \cdot \cos^2 \gamma + \frac{1}{3}(1-f)}{\frac{1}{2}f \cdot \sin^2 \gamma + \frac{1}{3}(1-f)} \quad \text{Gleichung 25}$$

Durch Auflösen von Gleichung 25 nach f ergibt sich:

$$f = \frac{R-1}{R_0-1} \cdot \frac{R_0+2}{R+2} \quad \text{Gleichung 26}$$

Für parallele ($\gamma=0$) bzw. senkrechte ($\gamma=90^\circ$) Ausrichtung des Übergangsmomentes zur Kettenrichtung vereinfacht sich die Gleichung 26 für die Orientierungsfunktion zu

$$f_{||} = \frac{(R-1)}{(R+2)} \quad \text{Gleichung 27}$$

und

$$f_{\perp} = -2 \cdot \frac{(R-1)}{(R+2)} \quad \text{Gleichung 28}$$

Für perfekte parallele Ausrichtung der Polymerketten ($\theta=0$) wird $f=1$ und für perfekte senkrechte Ausrichtung der Polymerketten ($\theta=90^\circ$) wird $f=-0,5$.

Die Strukturabsorbanz A_0 wird aus Polarisationsmessungen abgeleitet und eliminiert den Einfluss der molekularen Orientierung auf die Intensität von Absorptionsbanden:

$$A_0 = \frac{A_x + A_y + A_z}{3} \quad \text{Gleichung 29}$$

wobei A_x , A_y und A_z die Absorbanzkomponenten in den drei Raumrichtungen der Probe sind. Die Strukturabsorbanz für uniaxiale Orientierung berechnet sich zu:

$$A_0 = \frac{A_{||} + 2A_{\perp}}{3} \quad \text{Gleichung 30}$$

Alternativ kann die molekulare Orientierung mit einer Serie von *Legendre Polynomen* bestimmt werden. Für uniaxiale Orientierung gilt das *Legendre Polynom* zweiter Ordnung ($P_2(\cos \theta)$):

$$f = P_2(\cos \theta) = \frac{(3\cos^2 \theta - 1)}{2} \quad \text{Gleichung 31}$$

Durch Umstellen der Gleichung 31 kann der Winkel θ mit der nachstehenden Gleichung bestimmt werden:

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{2f + 1}{3}} \quad \text{Gleichung 32}$$

2.6 Mechanische Eigenschaften ^[22, 41-44]

Die Kenntnisse der mechanischen Eigenschaften eines Polymers sind von großer Wichtigkeit im Hinblick auf die Anwendung in vielen industriellen Bereichen. Das Verhalten eines Kunststoffes bei mechanischer Beanspruchung wird vorwiegend mit Hilfe von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen beschrieben. Dabei kann bei einachsiger Belastung zwischen drei möglichen Zuständen der Deformation eines Polymers unterschieden werden:

1. *Reversible Verformung*: Die Probe stellt sich nach der Verstreckung sofort (elastisches Verhalten) oder zeitlich verzögert (viskoelastisches Verhalten) in den Ausgangszustand zurück.
2. *Irreversible Verformung*: Nach der Zugbeanspruchung bleibt eine Formänderung bestehen.
3. *Bruch*: Trennung des Polymers als Folge der Bildung von Rissen im makroskopischen Bereich.

Während der mechanischen Untersuchung wird die Deformation in Zugrichtung als Funktion der aufgebrachten Kraft aufgenommen und in Form von Weg-Kraft-Diagrammen registriert. Die Zugkraft F wird dabei auf die Querschnittsfläche des ungedehnten Polymerfilms A_0 normiert, wodurch man die Zugspannung σ erhält:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} = \frac{F}{b_0 \cdot d_0} \quad \text{Gleichung 33}$$

mit:

b_0 = Breite der ungedehnten Probe

d_0 = Schichtdicke der ungedehnten Probe

Die Dehnung ε wird berechnet unter Berücksichtigung der Länge der ungedehnten Probe l_0 und der Länge l bei der jeweiligen Dehnung:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 34}$$

In der nachstehenden Abbildung 17 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme verschiedener Polymertypen aufgeführt.

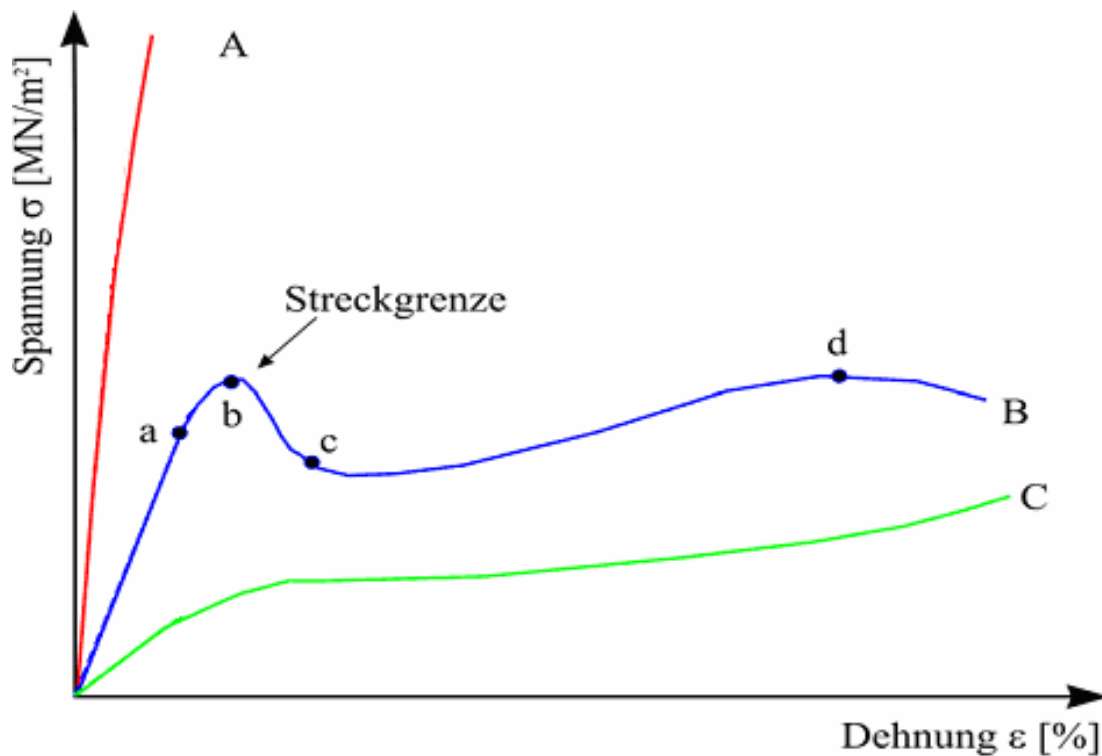


Abbildung 17: Spannungs-Dehnungs-Kurven von verschiedenen Polymeren (A: spröde, B: viskoelastisch, C: elastisch)^[41]

Der Verlauf der Kurve A kann einem spröden Polymer zugeordnet werden, beispielsweise einem Duroplast oder einem amorphen Thermoplast unterhalb seiner Glasübergangstemperatur T_g . Diese Kunststoffe zeigen ein nahezu lineares Verhalten bis zum Bruch.

Teilkristalline Thermoplaste weisen ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm auf, das dem Kurvenverlauf B entspricht. Bei minimaler Dehnung findet man zu Beginn einen linearen Anstieg bis zum Punkt a. In diesem Bereich stehen die Spannung σ und die Dehnung ϵ in einem Zusammenhang, der mit dem Hookeschen Gesetz ausgedrückt werden kann.

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Gleichung 35

Dabei wird die Proportionalitätskonstante E als Elastizitätsmodul (eng. Young's modulus) gekennzeichnet. Findet eine Verformung im Bereich des Hookeschen Gesetzes statt, so kehrt die Probe wieder in ihren Ausgangszustand zurück. Oberhalb der Streckgrenze (Punkt b),

bleibt nach der Entlastung in Folge einer inneren Umlagerung des Polymers eine Verformung zurück. In diesem Punkt durchläuft die Spannung ein Maximum (den Yieldpunkt) und fällt dann im weiteren Verlauf wieder auf eine geringere Spannung ab (Punkt c). Im Polymer werden aufgrund der fortlaufenden Dehnung die van-der-Waals Bindungen aufgebrochen und die Molekülketten gleiten aneinander ab, was auch als Fließen benannt wird. Im Punkt d ist die maximale Dehnung erreicht, bei weiterer Dehnung kommt es zum Versagen und letztendlich zum Bruch der Probe.

Die Kurve C stellt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm für elastische Polymere dar; dabei verläuft die Dehnung gleichmäßig über die gesamte Probe und kann sehr hohe Werte annehmen.

2.7 Thermische Untersuchungen

2.7.1 Thermogravimetrische Analyse/Differenz-Thermoanalyse/FT-IR spektroskopische Messungen ^[45,47-50]

TGA (Thermogravimetrische Analyse)

Die thermogravimetrische Analyse ist eine analytische Methode, bei der die Massenänderung einer Substanz in Abhängigkeit von der Temperatur in einer definierten Atmosphäre (inert: N₂ oder Ar und oxidierend: O₂) gemessen wird. Die detektierte Messgröße ist der Massenverlust der Probe, der durch die Zersetzung hervorgerufen wird. In Abhängigkeit von der Atmosphäre können neben der Zersetzung auch Oxidationen beobachtet werden, wodurch auch thermisch stabile Produkte gebildet werden können. Während der Messung werden sog. Thermogramme aufgenommen, anhand deren Kurvenverläufe sich in Abhängigkeit von der Temperatur physikalische und chemische Veränderungen erkennen lassen. So weisen Stufen im Thermogramm auf das Vorhandensein von zwei oder mehreren stabilen Produkten hin, wobei ungleichmäßige Treppenkurven beispielsweise auf instabile Reaktionsprodukte hinweisen. Reaktionen der Probe mit der Atmosphäre zeigen einen Anstieg der TGA-Kurve und können sogar zu stabilen Reaktionsprodukten führen.

TGA-Kopplung mit einem FT-IR Spektrometer

Zur Durchführung einer TGA/FT-IR Analyse wird die Probe in einem Al₂O₃-Tiegel mit konstanter Heizrate erhitzt. Der Probenhalter befindet sich auf einer feinen Thermowaage. Das FT-IR Spektrometer ist über ein beheizbares glasbeschichtetes Verbindungsrohr mit der TGA Apparatur verbunden. Durch die Kopplung mit einem FT-IR Spektrometer können die durch die thermische Zersetzung der Probe entstandenen gasförmigen Produkte IR-spektroskopisch registriert werden. Die Menge der gasförmigen Produkte während der Zersetzung der Probe wird mit dem sog. Gram Schmidt Diagramm charakterisiert. Die nachstehende Abbildung 18 zeigt eine schematische Darstellung des eingesetzten TGA/DTA Gerätes der Firma Netzsch (Selb, BRD) mit einem FT-IR Spektrometer der Firma Bruker (Ettlingen, BRD).

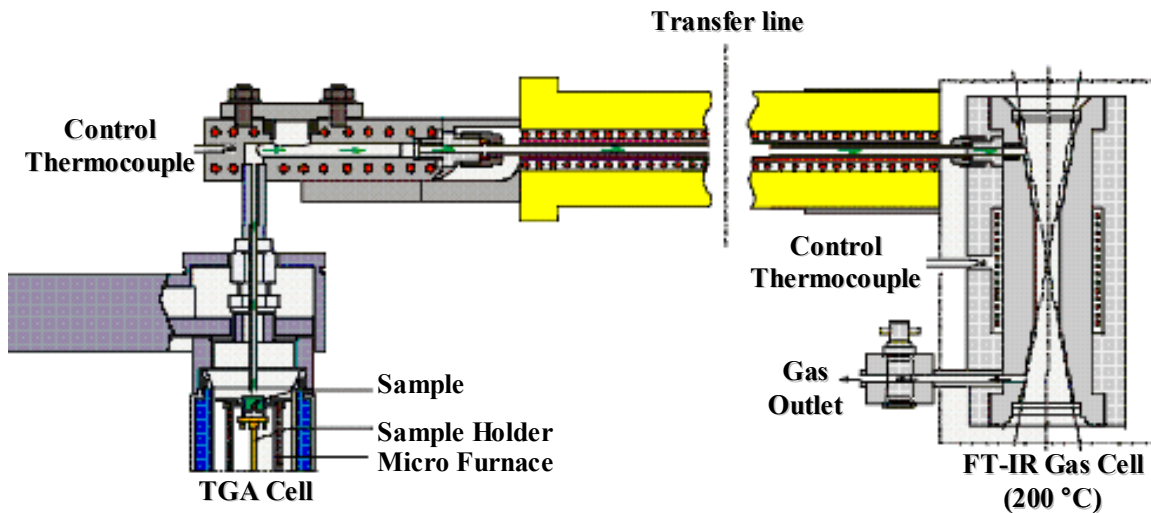


Abbildung 18: Schematische Darstellung des eingesetzten TGA/DTA Gerätes gekoppelt mit einem FT-IR Spektrometer^[48]

DTA (Differenz-Thermoanalyse)

Bei der DTA handelt es sich ebenfalls um ein thermisches Verfahren zur Materialanalyse, bei der die Temperatur der Probe im Vergleich zur Temperatur eines inerten Referenzmaterials aufgenommen wird. Die Probe befindet sich in einem Al_2O_3 -Tiegel als Referenzprobe wird häufig ein leerer Tiegel verwendet, beide werden dabei einer konstanten Aufheiz- bzw. Abkühlrate unterworfen. Als Messgröße wird die Temperaturdifferenz ΔT , die in der Messkurve als Verlaufsänderung (Wärmeeffekt, Wärmetönung) aufgezeichnet wird, durch zwei entgegengesetzt geschaltete Thermoelemente an Probe und Referenzmaterial bestimmt (Abbildung 19).

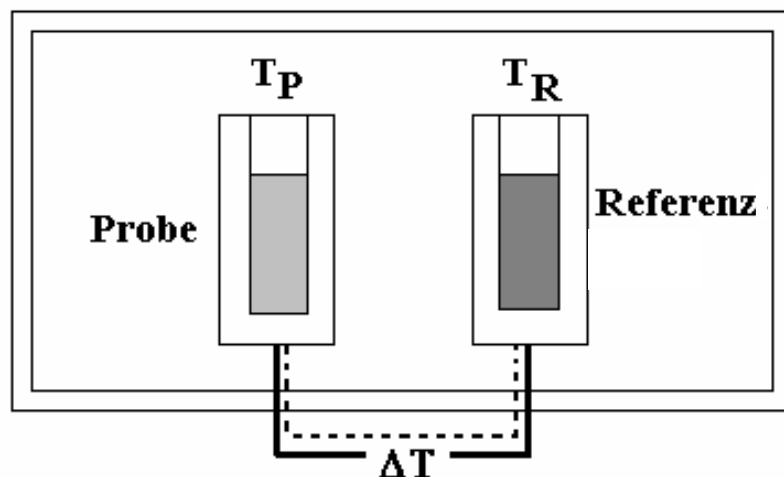


Abbildung 19: Messprinzip der Differenz-Thermoanalyse

Anhand von DTA-Kurven können sowohl qualitative Informationen über endo- bzw. exotherme Umwandlungen als auch über mögliche chemische Reaktionen gewonnen werden. Am Beispiel der nachstehenden Abbildung 20 werden die spezifischen Umwandlungen für ein Polymer aufgeführt. So können die Glasumwandlung (1), die Rekristallisation (2), der Schmelzbereich (3), die Pyrolyse (4) und auch die Zersetzung eines Polymers charakterisiert werden.

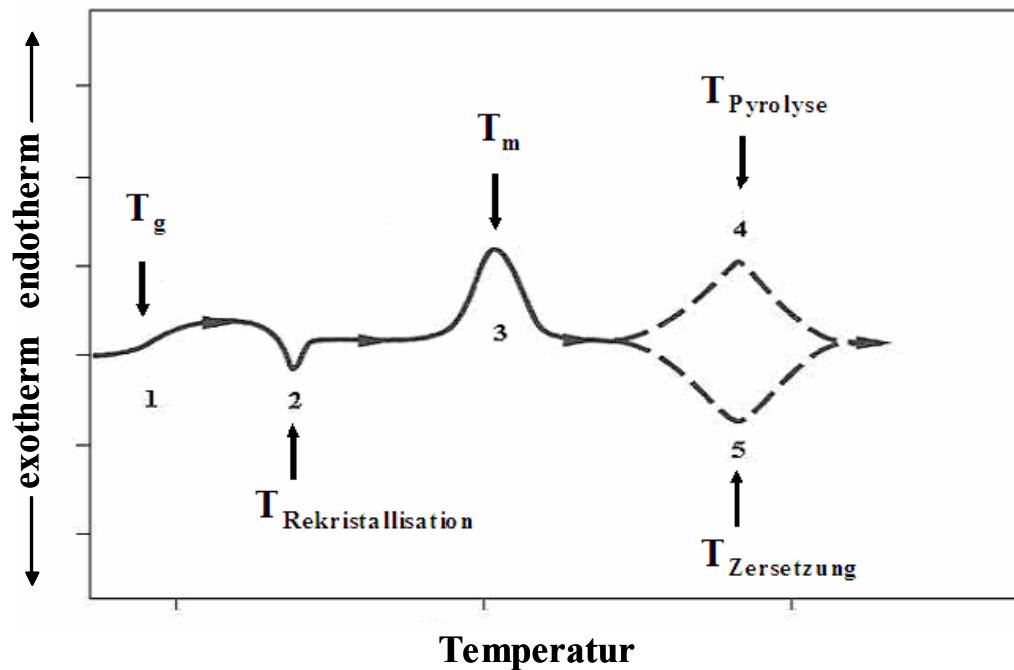


Abbildung 20: Schematische Darstellung eines DTA-Diagramms mit den möglichen Umwandlungen für einen Thermoplasten^[51]

Für eine quantitative Auswertung^[45] von DTA-Untersuchungen sind Kenntnisse über die nachstehenden Grundgleichungen erforderlich. Der von der Umgebung (dem Probenraum) zur Probe bzw. umgekehrte Wärmefluss wird durch die Newtonsche Gleichung beschrieben.

$$\frac{dq}{dt} = C(T_s - T_e)$$

Gleichung 36

mit:

q= Wärmemenge

C= Konstante in Bezug auf die thermische Leitfähigkeit des Systems

T_s = Temperatur der Probe

T_e = Temperatur der Umgebung

Für die Wärmeentwicklung eines chemischen Prozesses wird die folgende Gleichung aufgeführt.

$$\frac{dq}{dt} = -\Delta H \frac{dn_p}{dt} \quad \text{Gleichung 37}$$

n_p = Zahl der Mole des Reaktionsproduktes

ΔH = Reaktionsenthalpie

Die Signalfläche F eines DTA Peaks ist abhängig von der Masse der Probe, ihrer Geometrie, ihrer thermischen Leitfähigkeit und ihrer Reaktionsenthalpie.

$$F = \frac{-m \cdot \Delta H}{g \cdot C} \quad \text{Gleichung 38}$$

dabei ist

F = Signalfläche

g = geometrische Konstante der Probe

m = Masse der reaktiven Komponenten in Mol

2.7.2 Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DSC)

Die DSC ist eine thermische Analysenmethode, mit der sich für die Beschreibung des thermischen Verhaltens von Polymeren wichtige Parameter experimentell bestimmen lassen. Im Gegensatz zur Differenz-Thermoanalyse werden keine Temperaturdifferenzen, sondern die Differenz der Wärmeströme der Probe und des Referenzmaterials als Funktion der Temperatur gemessen. Dabei wird die Analysesubstanz und das Referenzmaterial durch die Zufuhr von Wärme auf gleicher Temperatur gehalten und die Heizrate (dH/dt) in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Aus diesem Grund eignet sich die DSC besonders zur quantitativen Auswertung exo- und endothermer Vorgänge und der Berechnung der entsprechenden Enthalpien. Die DSC-Messkurven werden durch die Auftragung des Wärmestroms -bezogen auf die Einwaage der Probe (mW/mg)- als Funktion der Temperatur aufgetragen (vgl. Abbildung 20). Durch anschließende Integration der Peakflächen bzw. des Wärmestroms über die Zeit erhält man die Enthalpieänderung der Analysesubstanz.

2.8 Bildgebende FT-IR Spektroskopie ^[52-57]

Die bildgebende FT-IR Spektroskopie (engl. FT-IR Imaging) ermöglicht die Charakterisierung von Proben mit hoher räumlicher Ortsauflösung. Das Kernstück eines FT-IR Imaging Gerätes ist der **Focal Plane Array (FPA)**-Detektor, der die simultane Messung von mehreren tausend Spektren erlaubt. Die nachstehende Abbildung 21 zeigt eine schematische Darstellung eines FT-IR Imaging Spektrometers.

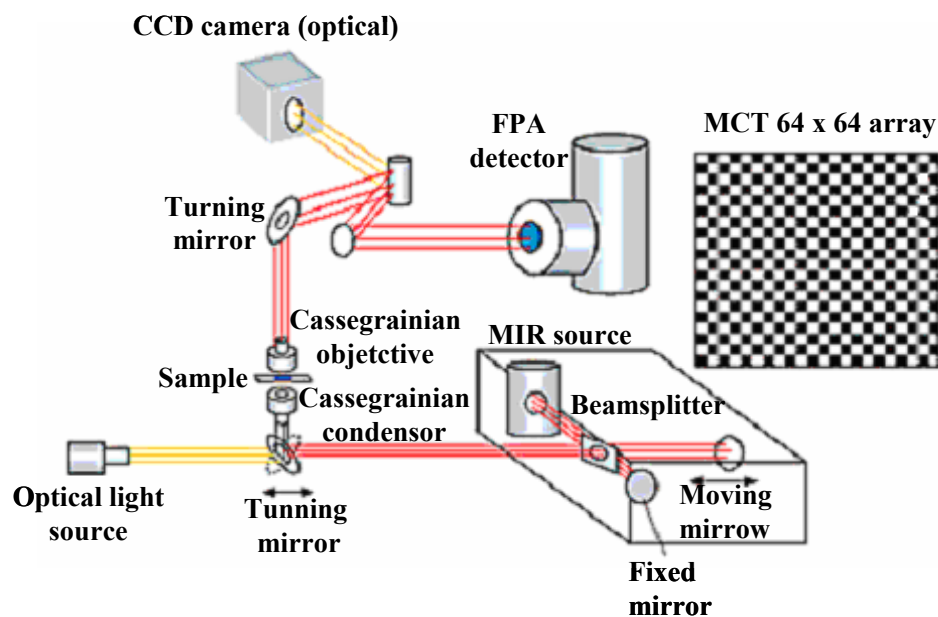


Abbildung 21: Schematischer Aufbau eines FT-IR Imaging Spektrometers^[55]

Beim FPA-Detektor handelt es sich um eine Anordnung von 64 x 64 Detektorelementen (Pixelgröße: $61 \times 61 \mu\text{m}^2$), die gitterförmig zu einem Array zusammengesetzt werden (Abbildung 21). Dabei misst jedes Detektorelement das komplette FT-IR Spektrum des Bereiches der zu untersuchenden Probe. Um Imaging-Bilder zu erstellen, werden spezifische Absorptionsbanden oder Wellenzahlbereiche integriert und so die Absorbanz in einen Farbcode umgewandelt. Dabei entspricht die Farbe „rot“ einer hohen Konzentration, wohingegen „blau“ eine niedrige Konzentration aufweist. Dies ist am Beispiel einer Wasser/Silikon Emulsion in Abbildung 22 dargestellt. Durch Integration einer charakteristischen Absorptionsbande ($\delta(\text{Si-CH}_3)$) des Silikons wird in dem entsprechenden FT-IR Bild sichtbar (Abbildung 22, rechts unten), dass es sich bei den in der visuellen Aufnahme beobachtbaren Tropfen um Silikon handelt. Das Wasser-spezifische FT-IR Image

stellt durch Integration der $\delta(\text{H-O-H})$ Absorptionsbande ein komplementäres Bild dar (Abbildung 22, rechts oben).

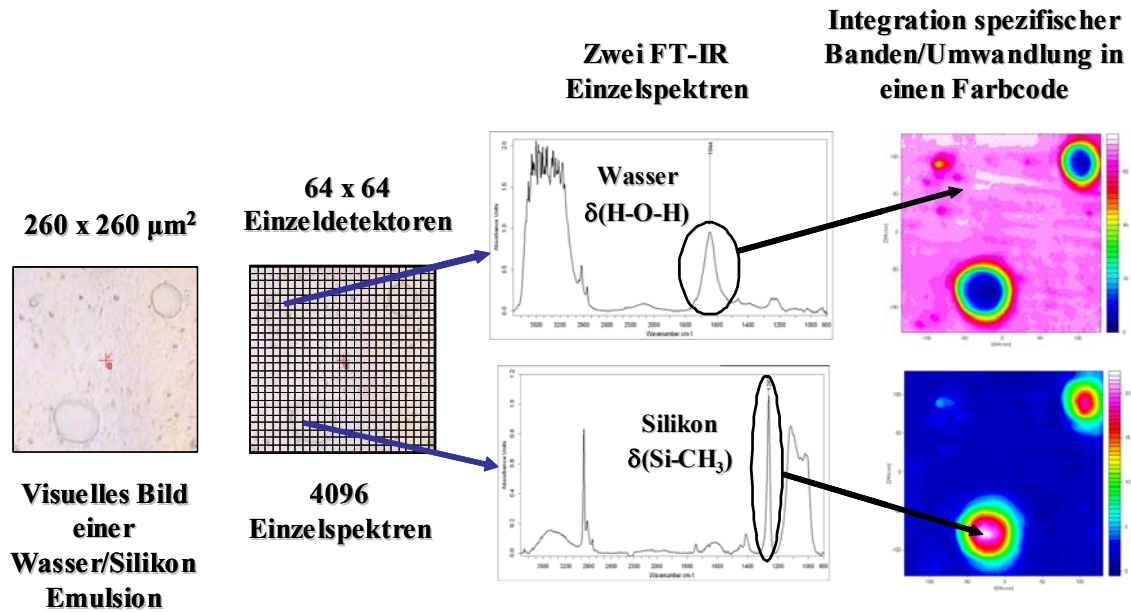


Abbildung 22: Schematische Darstellung einer FT-IR Bildgebung am Beispiel einer Wasser/Silikon Emulsion

Die folgende Abbildung zeigt die möglichen lateralen Auflösungen für die verschiedenen Aufnahmetechniken in Transmission, Reflexion oder auch im ATR (abgeschwächte Totalreflexion) Modus.

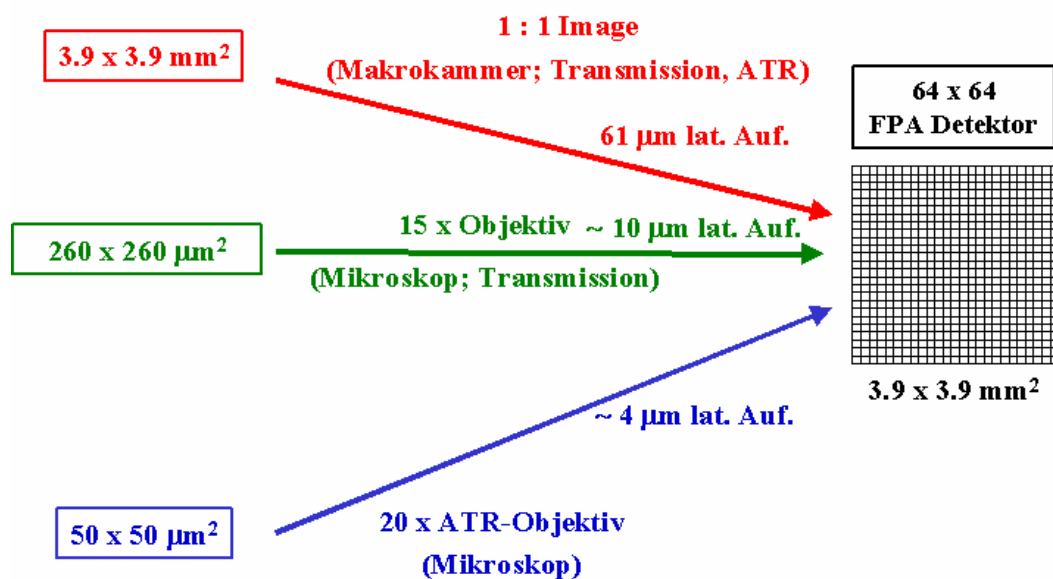


Abbildung 23: Laterale Auflösung bei FT-IR Imaging Untersuchungen in verschiedenen Messmodi

2.9 Zwei-Dimensionale (2D) Korrelationsspektroskopie

2.9.1 Allgemeines Prinzip ^[58-60]

Die Anwendung der zwei-dimensionalen (2D) Korrelationsspektroskopie für die optische Spektroskopie (IR, Raman und UV) wurde erstmals im Jahre 1993 von Noda^[58] beschrieben. Es handelt sich um eine mathematische Auswertemethode, die eine Serie von spektroskopischen Daten, die als Funktion einer externen Störung (Temperatur, Konzentration, Dehnung usw.) aufgenommen wurden, analysiert (Abbildung 24). Als Folge der externen Störung können Intensitätsänderungen, Bandenverschiebungen und Veränderungen der Bandenform in den Datensätzen von FT-IR Spektren beobachtet werden. Charakteristisch für die Auswertung der allgemeinen 2D Korrelationsspektroskopie ist das Aufstellen von synchronen und asynchronen 2D Korrelationsspektren.

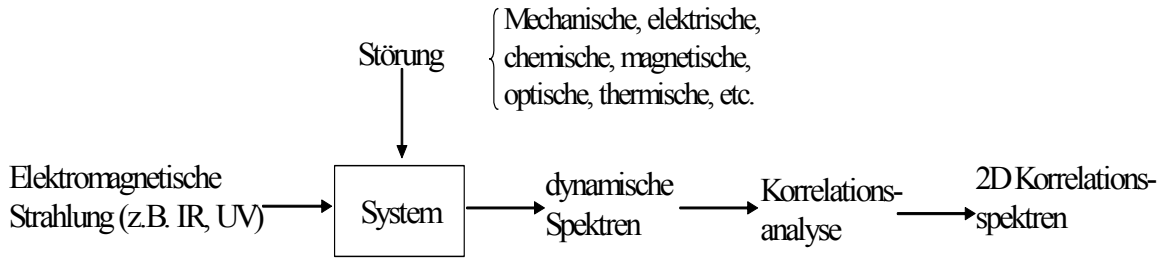


Abbildung 24: Allgemeines Schema für das Aufstellen von 2D Korrelationsspektren

Unter Berücksichtigung der Variation der spektralen Intensität $y(\nu, t)$, die während einer externen Störung t (z.B. Temperatur) in einem Intervall von T_{\min} und T_{\max} beobachtet wird, kann formal das dynamische Spektrum $\tilde{y}(\nu, t)$ wie folgt definiert werden:

$$\tilde{y}(\nu, t) = \begin{cases} y(\nu, t) - \bar{y}(\nu) & \text{für } T_{\min} \leq t \leq T_{\max} \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases} \quad \text{Gleichung 39}$$

wobei $\bar{y}(\nu)$ das Referenzspektrum ist, welches jedoch in den meisten Fällen nicht bestimmt werden kann und daher als das Durchschnittsspektrum $\bar{y}(\nu)$ definiert wird:

$$\bar{y}(\nu, t) = \frac{1}{T_{\max} - T_{\min}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} y(\nu, t) dt \quad \text{Gleichung 40}$$

Die grundlegende Idee der 2D Korrelationsspektroskopie ist ein Vergleich der spektralen Intensitätsänderung entlang der externen Variablen t in einem Intervall von T_{\min} und T_{\max} an zwei verschiedenen spektralen Variablen ν_1 und ν_2 . Das Korrelationsspektrum kann dann durch die nachstehende Formel ausgedrückt werden:

$$X(\nu_1, \nu_2) = \langle \tilde{y}(\nu_1, t) \cdot \tilde{y}(\nu_2, t') \rangle \quad \text{Gleichung 41}$$

$X(\nu_1, \nu_2)$ kann mit zwei orthogonalen Komponenten spezifiziert werden, diese können sowohl real als auch imaginär sein. $\tilde{y}(\nu, t)$ stellt ein Maß für die Ähnlichkeit bzw. Verschiedenheit der spektralen Intensitätsänderung des dynamischen Spektrums entlang der externen Störung dar. Die 2D Korrelationsintensität setzt sich dann aus der synchronen und asynchronen 2D Korrelationsintensität zusammen.

$$X(\nu_1, \nu_2) = \Phi(\nu_1, \nu_2) + i\Psi(\nu_1, \nu_2) \quad \text{Gleichung 42}$$

Basierend auf Gleichung 42 kann unter Berücksichtigung der dynamischen Spektren das numerische synchrone 2D Korrelationsspektrum $\Phi(\nu_1, \nu_2)$ errechnet und formal wie folgt aufgestellt werden:

$$\Phi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(\nu_1) \cdot \tilde{y}_j(\nu_2) \quad \text{Gleichung 43}$$

m = Anzahl der gemessenen Spektren im Intervall von T_{\min} bis T_{\max}

Die Abbildung 25 zeigt ein Beispiel für ein synchrones 2D Spektrum aufgetragen als ein Konturdiagramm. Die Intensität des Spektrums beschreibt die gleichzeitige oder zufällige spektrale Intensitätsänderung gemessen bei ν_1 und ν_2 für die externe Störung t im Bereich von T_{\min} bis T_{\max} . Das synchrone 2D Spektrum ist symmetrisch in Bezug auf die diagonale Linie entsprechend der Koordinaten $\nu_1 = \nu_2$. Peaks können sowohl auf der Diagonalen als auch

außerhalb dieser auftreten. Dabei entspricht die Intensität der Peaks auf der Diagonalen mathematisch einer Autokorrelationsfunktion der spektralen Intensitätsänderung, die im Bereich zwischen T_{\min} und T_{\max} beobachtet wird. Die auf der Diagonalen positionierten Peaks werden folglich Autopeaks genannt. Basierend auf Abbildung 25 A sind im synchronen 2D Spektrum zwei Autopeaks zu erkennen. Die Intensität von Autopeaks ist immer positiv und repräsentiert den Gesamtumfang der spektralen Intensitätsänderung im Intervall von T_{\min} und T_{\max} für die jeweiligen Absorptionsbanden. Starke Autopeaks treten in den Regionen des Spektrums auf, in dem die spektralen Intensitätsänderungen in Abhängigkeit von der externen Störung sehr groß sind. Im Gegensatz dazu werden schwache oder auch keine Autopeaks nur durch sehr geringe spektrale Änderungen hervorgerufen. Mit anderen Worten gibt ein Autopeak die Empfindlichkeit in einem spektralen Bereich im Hinblick auf die Änderung der Bandenintensität wieder, die durch eine externe Störung verursacht wird. Die Peaks, die außerhalb der Diagonalen in einem synchronen 2D Spektrum auftreten, werden als Crosspeaks bezeichnet und stellen die simultanen Änderungen der Spektralintensität dar, die bei zwei verschiedenen Wellenzahlen ν_1 und ν_2 beobachtet werden. Eine derartige synchronisierte Veränderung spiegelt den gleichen Ursprung zweier spektraler Intensitätsänderungen wider. Um das Bestehen der zusammenhängenden Veränderung von Spektralintensitäten für einen spektralen Bereich zu zeigen, ist es häufig nützlich, ein Korrelationsquadrat zu konstruieren, das die Crosspeaks einschließt, die an den gegenüberliegenden Seiten einer diagonalen Linie vorkommen. Während die Vorzeichen von Autopeaks immer positiv sind, können die Vorzeichen der Crosspeaks positiv oder negativ sein. Das Vorzeichen eines synchronen Crosspeaks wird positiv, wenn die Intensität an den zwei Spektralvariablen, die den Koordinaten der Crosspeaks entsprechen, sich als Funktionen der externen Störung t entweder verringern oder erhöhen. Ein negatives Vorzeichen eines Crosspeaks wird entwickelt, wenn sich eine der Spektralintensitäten erhöht, während die andere abnimmt. Im vorliegenden Beispiel (Abbildung 25 A) bilden sich negative Crosspeak aus, da sich die spektralen Intensitäten der beiden Absorptionsbanden gegenläufig verhalten.

Im Gegensatz zum synchronen 2D Spektrum verhält sich das asynchrone 2D Spektrum antisymmetrisch zur diagonalen Linie. Mathematisch betrachtet kann die nachstehende Gleichung aufgestellt werden:

$$\Psi(\nu_1, \nu_2) = \frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m \tilde{y}_j(\nu_1) \cdot \sum_{k=1}^m N_{jk} \cdot \tilde{y}_k(\nu_2) \quad \text{Gleichung 44}$$

Der Term N_{jk} entspricht dem j-ten Zeilen- und dem k-ten Spaltenelement der diskreten Hilbert-Noda Transformationsmatrix und ist gegeben durch:

$$N_{jk} = \begin{cases} 0 & \text{if } j = k \\ 1/\pi(k - j) & \text{andernfalls} \end{cases} \quad \text{Gleichung 45}$$

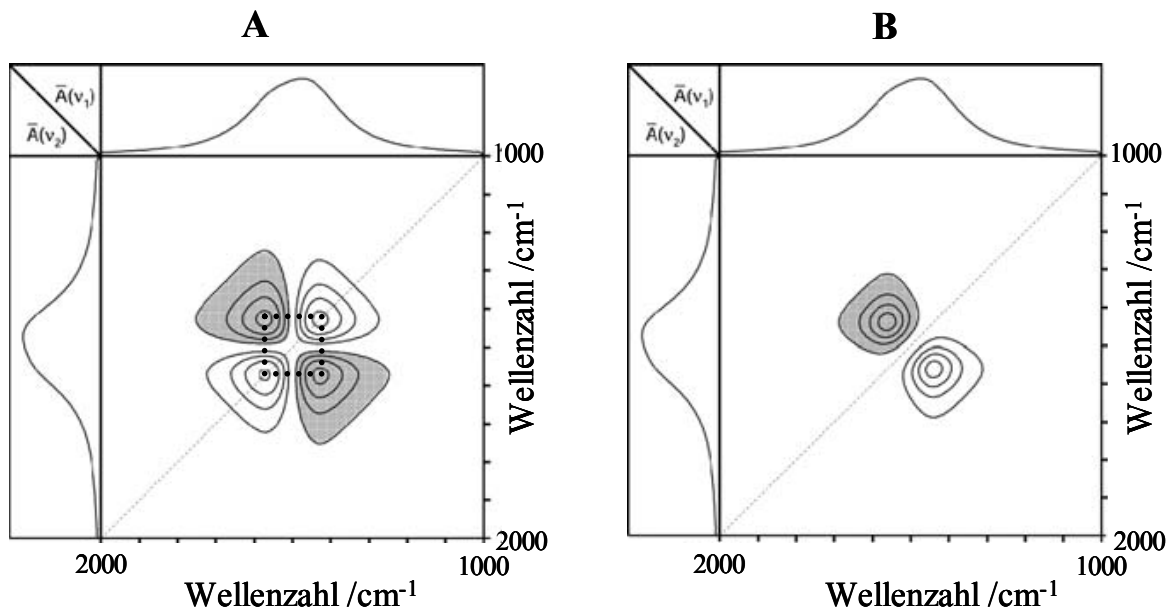


Abbildung 25: Schematische Darstellung eines synchronen (A) und asynchronen (B) 2D Korrelationsspektrums^[60]

Im Folgenden werden kurz die Bedeutung und die Eigenschaften eines asynchronen Spektrums erläutert und anhand des schematisch aufgeführten asynchronen 2D Spektrums in Abbildung 25 B als ein Höhenliniendiagramm erklärt.

Das asynchrone 2D Korrelationsspektrum lokalisiert Variationen in spektralen Intensitäten, die nicht synchron verlaufen. Dieses Spektrum besteht nur aus Crosspeaks, die nur auftreten, wenn zwei spektrale Intensitäten sich entweder vollständig oder teilweise voneinander unterscheiden. Das asynchrone Spektrum hat ein Inversionszentrum um die Diagonale. Oberhalb der Diagonalen (für einen Peak in diesem Bereich sind die Wellenzahlwerte der y-Achse immer kleiner als die der x-Achse) des asynchronen 2D Spektrums zeigen positive Crosspeaks, dass die Schwankungen in den spektralen Intensitäten zuerst bei v_1 (x-Achse) auftreten bevor Veränderungen bei v_2 (y-Achse) zu beobachten sind. Negative Crosspeaks

werden entwickelt, wenn die spektralen Intensitätsänderungen in Abhängigkeit der externen Störung zuerst bei ν_2 auftreten. Die Regeln kehren sich um, wenn die synchronen Crosspeaks ein negatives Vorzeichen ($\Phi(\nu_1, \nu_2) < 0$) haben. Das Beispielspektrum (Abbildung 25 B) zeigt einen negativen Crosspeak, entsprechend der Regeln von Noda wird dieser Crosspeak positiv, da im synchronen 2D Korrelationsspektrum an der gleichen Position ein negativer Crosspeak zu finden ist. Für einen positiven Crosspeak ändern sich die spektralen Intensitäten ν_1 vor ν_2 .

2.9.2 Perturbation-Correlation Moving-Window 2D (PCMW2D) Korrelations-spektroskopie ^[62-63]

Eine Erweiterung der 2D-Korrelationsspektroskopie ist die Perturbation-Correlation Moving-Window 2D Korrelationsspektroskopie, die 2006 von Morita et. al^[62] entwickelt wurde. Dabei handelt es sich um eine Variante der Moving-Window 2D (MW2D) Korrelationsspektroskopie, die im Jahre 2000 von Thomas und Richardson beschrieben wurde.^[61] Die MW2D Korrelationsspektroskopie basiert auf der allgemeinen 2D Analysentechnik und wird in einem kleinen Fenster einer unterteilten Datenmatrix entlang der externen Störung bestimmt. Daher stellen die Korrelationsspektren die externe Störung als Funktion der Wellenzahl grafisch dar. Im Gegensatz zu der herkömmlichen 2D Korrelationsspektroskopie kann die Moving-Window Methode die synchronen und asynchronen Korrelationen nicht separat beschreiben. Basierend darauf, schlugen Morita et. al die PCMW2D Korrelationsspektroskopie vor, die wie die 2D Korrelationsmethode auch durch synchrone Π_Φ und asynchrone Π_Ψ Spektren gekennzeichnet ist.

Zur Entwicklung der synchronen und asynchronen PCMW2D Korrelationsspektren werden zuerst die Mittelwerte der dynamischen Spektren wie folgt berechnet:

$$\bar{p}_j = \frac{1}{2m+1} \sum_{J=j-m}^{j+m} p_J \quad \text{Gleichung 46}$$

$$\tilde{p}_J = p_J - \bar{p}_j \quad \text{Gleichung 47}$$

Anschließend können für die synchronen Π_Φ und asynchronen Π_Ψ Spektren die nachstehenden Gleichungen aufgestellt werden:

$$\Pi_{\Phi,j}(v, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(v, p_J) \cdot \tilde{p}_J \quad \text{Gleichung 48}$$

$$\Pi_{\Psi,j}(v, p_j) = \frac{1}{2m} \sum_{J=j-m}^{j+m} \tilde{y}(v, p_J) \cdot \sum_{K=j-m}^{j+m} M_{JK} \cdot \tilde{p}_K \quad \text{Gleichung 49}$$

Hierbei beschreibt $\tilde{y}(v, p_j)$ das dynamische Spektrum beziehungsweise \tilde{p}_j die dynamische Störung. So beschreibt das synchrone PCMW2D Spektrum die erste Ableitung entlang der Störungsrichtung.










$$\Pi_{\Phi}(v, p) \approx \left[\frac{\partial y(v, p)}{\partial p} \right]_v \quad \text{Gleichung 50}$$

Die asynchrone PCMW2D Korrelationsintensität ist proportional zu dem umgekehrten Vorzeichen der zweiten Ableitung von y nach der Störung.

$$\Pi_{\Psi}(v, p) \approx - \left[\frac{\partial^2 y(v, p)}{\partial p^2} \right]_v \quad \text{Gleichung 51}$$

Die Interpretation der spektralen Variation kann durch die Kombination von synchronen und asynchronen Korrelationsspektren mit den Regeln der PCMW2D-Korrelationsspektroskopie erklärt werden. Hilfreich für die Diskussion ist die folgende Tabelle 4, die die spektralen Änderungen wiedergibt.

Tabelle 4: Regeln zur Anwendung der PCMW2D Korrelationsspektroskopie^[62]

Synchronous	Asynchronous	Spectral change	
+	+	Convex increment	
+	0	Linear increment	
+	-	Concave increment	
0	+	Convex top	
0	0	Constant	
0	-	Concave bottom	
-	+	Convex decrement	
-	0	Linear decrement	
-	-	Concave decrement	

3. Untersuchte Materialien und Experimentelle Methoden

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten biologisch abbaubaren Polymere vorgestellt werden. Außerdem werden die einzelnen experimentellen Methoden zur Analyse der Polymere mit der erforderlichen Probenherstellung erläutert. Alle verwendeten Untersuchungen konnten immer nur einen Teil zur Charakterisierung der Eigenschaften der Polymere beitragen.

3.1 Untersuchte Polymerproben

Bei den untersuchten Polymeren handelt es sich um Homopolymere von Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) und Poly(ϵ -caprolacton) (PCL). Als Copolymere mit unterschiedlicher Zusammensetzung standen Poly(3-hydroxybutyrat-*co*-3-hydroxyvalerat) (P(HB-*co*-HV)), Poly(3-hydroxybutyrat-*co*-3-hydroxyoktanoat) (P(HB-*co*-HO)) und Poly(3-hydroxybutyrat-*co*-6-hydroxyhexanoat) (P(HB-*co*-6HHx)) zur Verfügung. Des Weiteren wurden Polymermischungen von PHB/PCL FT-IR spektroskopisch analysiert.

3.2 Rheo-optische FT-IR Spektroskopie

Herstellung der Polymerfilme

Für die rheo-optischen FT-IR spektroskopischen Untersuchungen wurden Polymerfilme mit Schichtdicken zwischen 15 und 50 μm hergestellt. Die einzelnen Proben wurden in Chloroform gelöst und anschließend wurde die Lösung zum Sieden erhitzt und nach kurzem Abkühlen auf eine aufgeraute Glasplatte gegossen (Abbildung 26). Wird keine aufgeraute Glasplatte verwendet, kommt es aufgrund der planparallelen Probenflächen der Polymerfilme zur Reflexion des IR-Strahls innerhalb des Polymerfilms und aufgrund des Gangunterschieds beim Austritt von zwei planparallelen Strahlen somit zu Interferenzen.

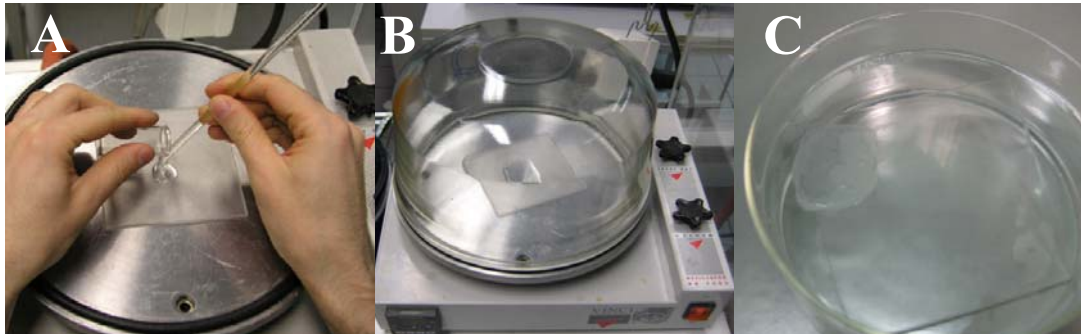


Abbildung 26: Präparation von Polymerfilmen; Gießen der Lösung auf die aufgeraute Glasplatte (A), Verdampfen der Lösungsmittel bei 35 °C (B). Ablösen des Films im heißen Wasserbad (C).

Nach dem Abdampfen des Chloroforms bei 35 °C wird der Polymerfilm im heißen Wasserbad vorsichtig mit einem Skalpell am Rand gelockert und mit einer Pinzette von der Glasplatte abgezogen und für zwei Stunden bei 35 °C getrocknet (Abbildung 26). Im Anschluss wurden die Filme mit einem Skalpell in Streifen von ca. 20 x 7-10 mm² geschnitten.

Messtechnik

Die rheo-optischen FT-IR spektroskopischen Messungen wurden mit einem IFS 88 FT-IR Spektrometer von der Firma Bruker GmbH (Ettlingen, BRD) durchgeführt. Eine computergesteuerte, miniaturisierte Streckmaschine, die im Probenraum des Spektrometers positioniert ist, wurde für die uniaxiale Dehnung der Probenfilme benutzt (Abbildung 27).

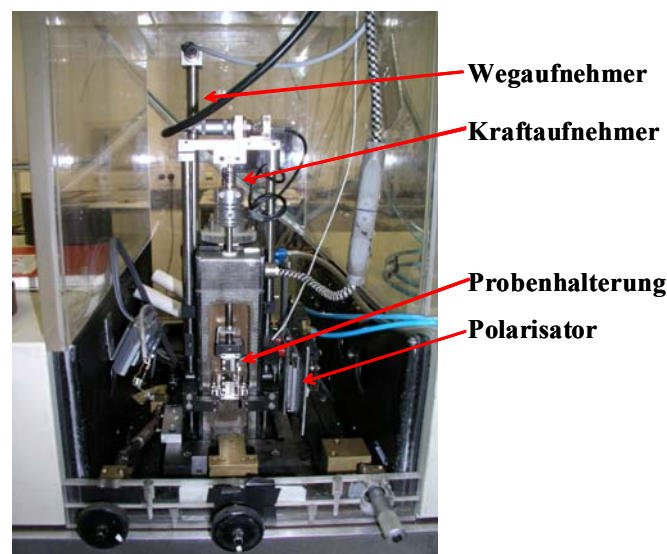


Abbildung 27: Photo der miniaturisierten Streckmaschine im Probenraum des FT-IR Spektrometers

Die Probe wurde mit einem Abstand von 8 mm zwischen den Klemmen eingespannt und mit einer Geschwindigkeit von 10 % pro Minute gedehnt. Das aufgenommene Kraft-Weg-Diagramm kann unter Berücksichtigung des Probenquerschnitts der Originalprobe in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm umgerechnet werden. Simultan zur Dehnung des Polymerfilms bis zum Bruch werden mit parallel und senkrecht zur Streckrichtung polarisierter Strahlung IR-Spektren in Intervallen von etwa 3 Sekunden aufgenommen. Die Zeitverzögerung des pneumatisch gesteuerten Polarisators für den Wechsel der Polarisationsrichtung betrug nur 0,2 Sekunden. Die FT-IR Spektren wurden jeweils mit 10 Scans bei einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen.

Die Spektrenaufnahme und die anschließenden Auswertungen erfolgten mit dem Softwarepaket OPUS[®] von der Firma Bruker. Soweit nicht anders angegeben erfolgten die Messungen der Copolymere bei 70 °C und die der Homopolymere und Polymermischungen bei 30 °C. Die Temperierung der Probenkammer geschah über einen Luftstrom in den Probenraum der Streckmaschine und konnte über eine Steuereinheit verbunden mit einem Thermoelement in der Nähe der zu untersuchenden Probe kontrolliert werden.

3.3 Temperaturabhängige FT-IR Spektroskopie

Probenherstellung

Für die temperaturabhängigen FT-IR spektroskopischen Untersuchungen wurden die Polymere in Chloroform gelöst und bis zum Sieden der Lösung erhitzt. Im Anschluss wurden einige Tropfen dieser Lösung auf einen KBr-Pressling aufgetragen und bei 35 °C das Chloroform abgedampft. Um während der temperaturabhängigen Messungen ein mögliches Abfließen der Probe im Rahmen des Schmelzvorganges aus dem IR-Strahl zu verhindern, wurde mit einem zweiten KBr-Pressling ein Probensandwich präpariert.

Messmethodik

Die Spektrenaufnahme erfolgte mit einem IFS 28 FT-IR/FT-NIR Spektrometer der Firma Bruker GmbH (Ettlingen, BRD). Für die temperaturabhängigen Messungen wurde im

Strahlengang des Spektrometers eine Messzelle mit einem beheizbaren Probenhalter fixiert (Abbildung 28) und die Messungen mit 32 Scans bei einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} durchgeführt. Die Temperatur der Messzelle wurde mit einem Temperaturregler Hotset RR 210 kontrolliert. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Polymere von Raumtemperatur bis 200 °C in 10 °C Schritten vermessen. Vor jeder Spektrenaufnahme wurde die Temperatur für 10 Minuten gehalten.

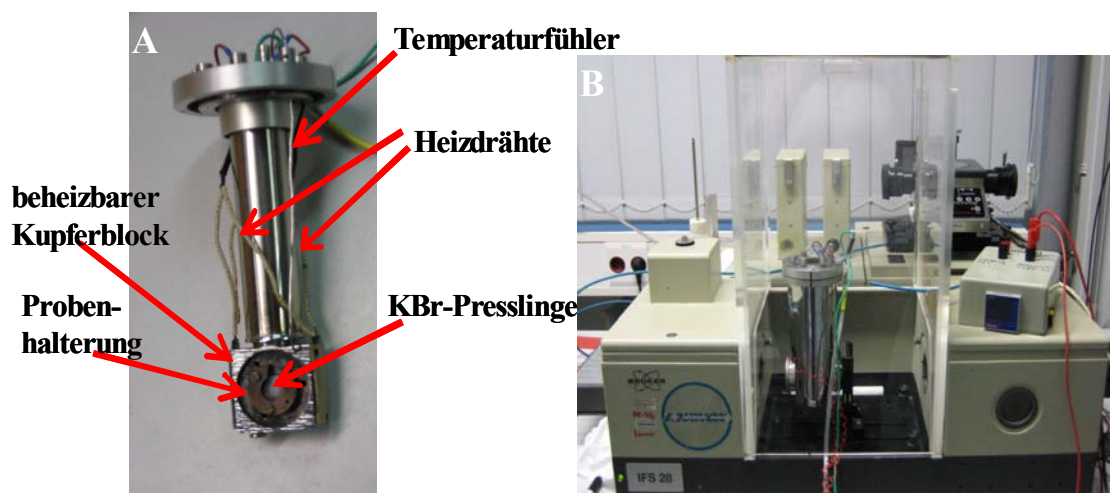


Abbildung 28: Probenhalter für die temperaturabhängigen FT-IR Messungen (A) und FT-IR Spektrometer mit der Messzelle im Strahlengang (B)

3.4 TGA/DTA/FT-IR spektroskopische Untersuchungen

Die TGA und DTA Untersuchungen wurden an dem Gerät STA 409 PC Luxx® von der Firma Netzsch (Selb, BRD), das über eine Kopplungseinheit mit dem FT-IR Spektrometer Vertex 70 der Firma Bruker GmbH (Ettlingen, BRD) verbunden ist, durchgeführt. Die durchschnittliche Probenmenge betrug 20-35 mg, hierbei wurde als Probenhalter ein Al_2O_3 -Tiegel verwendet. Alle Analysen wurden unter einer dynamischen N_2 - bzw. Ar - und O_2 -Atmosphäre mit einem Volumenstrom von 50 mL/Minute in einem Temperaturintervall von 40 bis 720 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 °C/Minute durchgeführt. Die Spektren zur Erfassung der Zersetzungsprodukte wurden mit 32 Scans und einer spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} registriert. Als Auswertesoftware wurde für die Interpretation der TGA und DTA Messungen die Proteus® Software von Netzsch angewendet. Die Spektrenanalyse erfolgte mit der OPUS® Software der Firma Bruker GmbH.

3.5 Bildgebende FT-IR Spektroskopie

Probenherstellung

Für die bildgebenden FT-IR spektroskopischen Messungen der Polymere wurden Filme mit Schichtdicken von 6–10 µm hergestellt. Die Präparation der einzelnen Polymerfilme erfolgte wie in Kapitel 3.2 „Herstellung von Polymerfilmen“ beschrieben.

Messmethodik

Die Untersuchungen der Polymerfilme wurden mit einem IFS 66/S FT-IR Spektrometer, das mit einem IR-Mikroskop (Hyperion 3000) und einer Makrokammer (IMAC[®]) verbunden ist, durchgeführt (Abbildung 29).

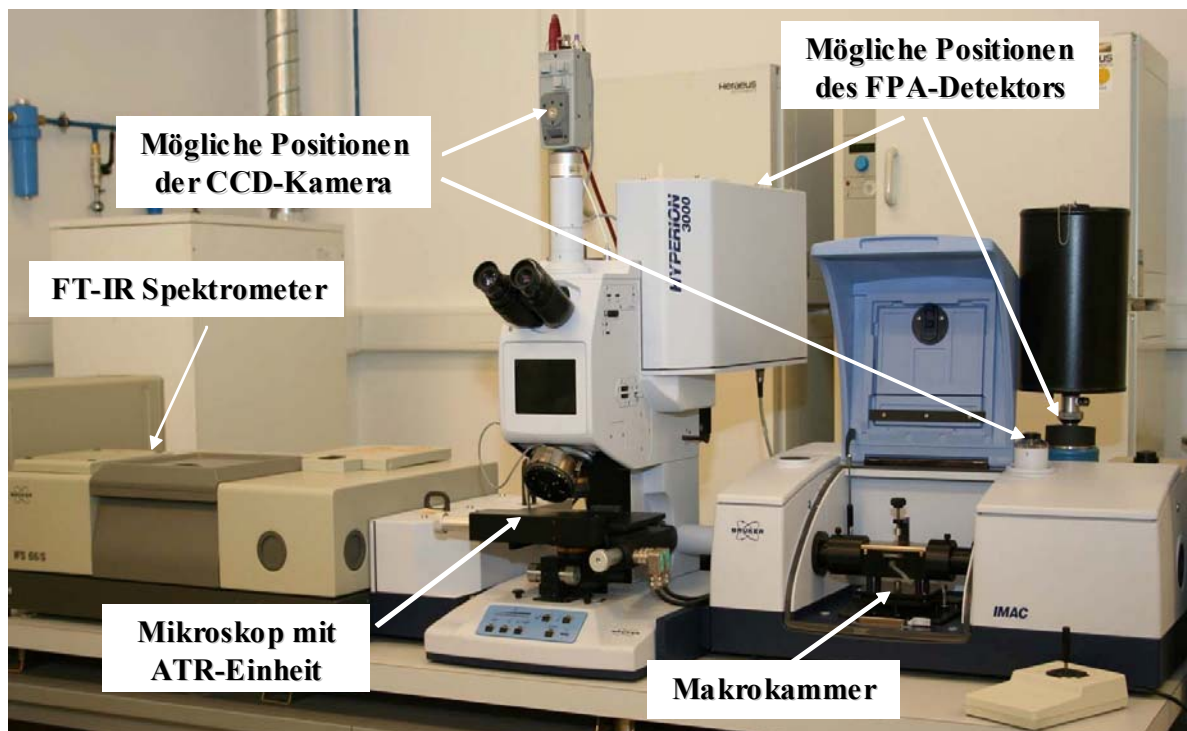


Abbildung 29: Foto des eingesetzten FT-IR-Imaging Spektrometers der Firma Bruker

Der Focal Plane Array (FPA)-Detektor (Santa Barbara Focalplane, Goleta, CA) kann je nach Untersuchungsmethode an das Mikroskop oder an die Makrokammer angeschlossen werden. Bei dem FPA-Detektor handelt es sich um einen 64 x 64 (4096) Mercury Cadmium Telluride (MCT) FPA-Detektor. Im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit wurden die Polymerfilme in Transmission mit einer 15-fachen Vergrößerung in einem Messareal von 260 x 260 µm² untersucht. Die Anzahl der Spektren pro Messung betrug 4096, dabei erfolgte die

Spektrenaufnahme mit 20 Scans und einer spektralen Auflösung von 8 cm^{-1} . Die Auswertung der Spektren wurde mit der OPUS[®] Software von Bruker durchgeführt. Um die Imaging-Bilder der jeweiligen Polymerfilme zu erstellen, werden spezifische Absorptionsbanden oder nur Teilbereiche integriert und so die Absorbanz in einen Farbcode umgewandelt. In den in dieser Arbeit gezeigten Imaging-Bildern stellt „magenta“ eine hohe und „tiefblau“ eine niedrige Konzentration dar.

3.6 Dynamische Differenz Kalometrische (DSC) Untersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten DSC-Diagramme wurden mit dem Gerät DSC 204 der Firma Netzsch (Selb, BRD) durchgeführt. Es handelt sich hierbei um ein kalibriertes Wärmestrom-DSC, das mit einer flüssig-N₂ Kühleinheit verbunden ist. Die durchschnittliche Probenmenge betrug 6-8 mg. Als Probenbehälter wurde ein Aluminiumtiegel verwendet, der mit einem Loch versehen wurde, um einen Überdruck des Tiegels zu verhindern. Die Polymere wurden in einem bestimmten Temperaturbereich, der bei den jeweiligen DSC-Diagrammen erwähnt wird, mit einer Heizrate von 10 °C/Minute gemessen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Rheo-optische FT-IR Spektroskopie

Im vorliegenden Abschnitt werden die Experimente zur Gewinnung von Informationen über die mechanischen Eigenschaften der Polymerproben diskutiert. Durch die gleichzeitige Aufnahme von FT-IR Spektren mit linear polarisierter Strahlung können als Folge der mechanischen Beanspruchung Orientierungseffekte der Polymere diskutiert werden. So weisen die untersuchten Proben bei zunehmender Belastung eine Vorzugsorientierung der Polymerketten auf, die sich im Dichroismus charakteristischer Absorptionsbanden ausdrückt.

4.1.1 Poly(3-hydroxybutyrat)(PHB) Homopolymer

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen beschrieben (Kap. 2.2.2), zeigt PHB aufgrund seiner hohen Kristallinität ein brüchiges und sprödes Verhalten. Die nachstehende Abbildung zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines PHB Films bei 30 °C. Die Probe kann nur bis maximal 10 % gedehnt werden und mechanische Untersuchungen bei höheren Temperaturen führten zu keiner größeren Dehnung und werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

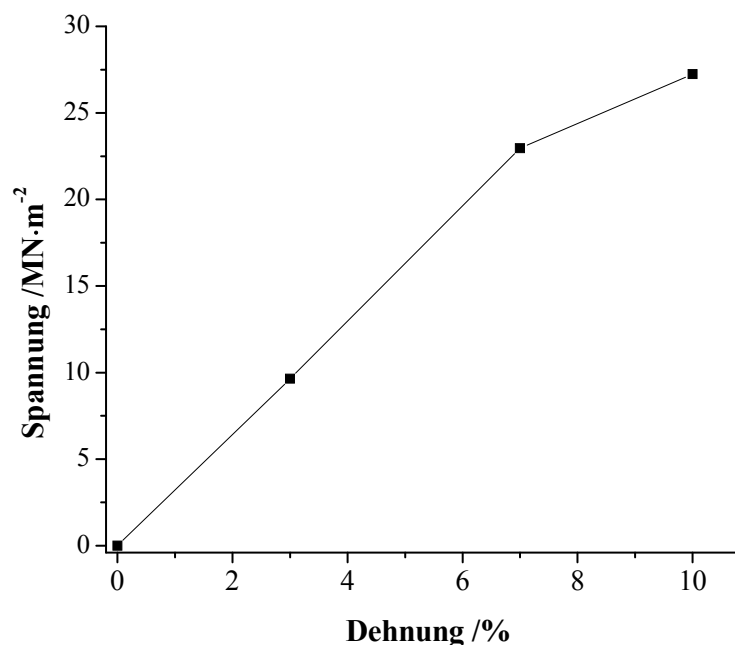


Abbildung 30: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines PHB Films bei 30 °C

Zudem zeigen, die während der in Abbildung 30 dargestellten mechanischen Behandlung, aufgenommenen Polarisationspektren keine Orientierungseffekte charakteristischer Molekülgruppen des PHB, weshalb auf eine weitere Diskussion verzichtet wird.

4.1.2 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) (P(HB-co-HV)) Copolymer

Das Poly(3-hydroxyvalerat) (PHV) unterscheidet sich vom PHB nur in der Länge der Seitenkette. Anstelle einer Methyl-Gruppe im PHB findet sich im PHV eine Ethyl-Gruppe. Die folgende Abbildung zeigt die chemische Struktur des P(HB-co-PHV) Copolymers.

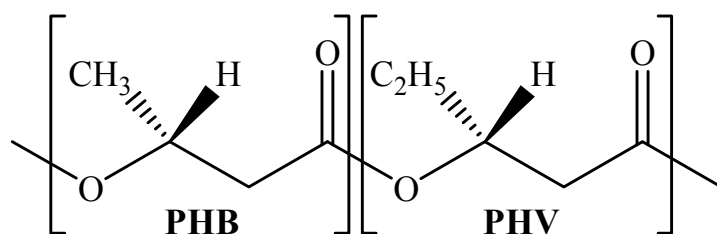


Abbildung 31: Chemische Struktur der P(HB-co-HV) Copolymer-Wiederholungseinheiten

Die mechanischen Eigenschaften der P(HB-co-HV) Copolymere zeigen eine große Varianz ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der PHB/PHV Zusammensetzung. So verbessert sich z.B. die Bruchdehnung der Copolymere mit Zunahme des PHV-Anteils. Die nachstehende Abbildung 32 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven von zwei P(HB-co-HV) (PHV=11,6 mol% und PHV=27,2 mol%) Copolymeren. Das P(HB-co-HV) (PHV=11,6 mol%) verhält sich bei mechanischer Beanspruchung ähnlich dem PHB Homopolymer; es reißt nach etwa 15 % Dehnung und beide Polymere haben einen hohen Elastizitätsmodul. Im Unterschied dazu kann P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) bis maximal 60 % gedehnt werden und hat einen kleineren Elastizitätsmodul.

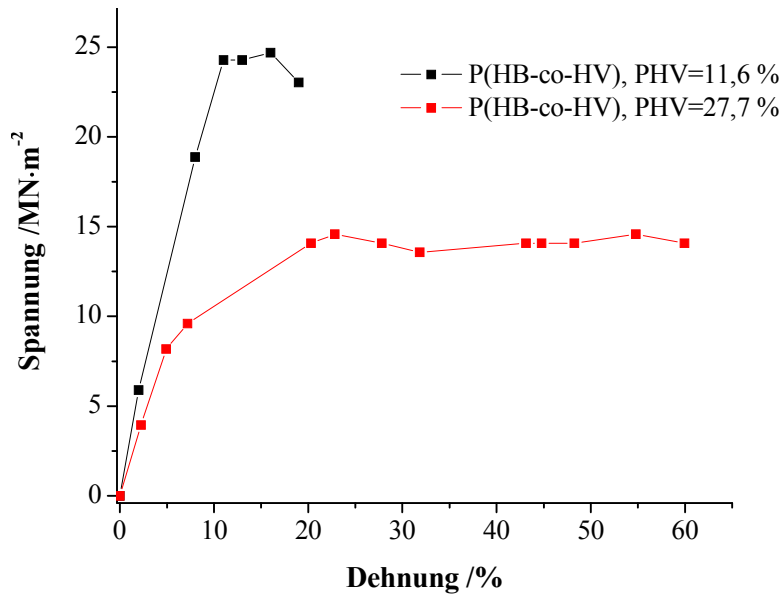


Abbildung 32: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von *P*(HB-co-HV) Copolymeren mit PHV-Gehalten von 11,6 mol% (schwarz) und 27,7 mol% (rot) bei 70 °C

Nachfolgend sollen die rheo-optischen FT-IR spektroskopischen Untersuchungen eines *P*(HB-co-HV) Copolymers mit einem PHV-Anteil von 27,7 mol% bei 70 °C diskutiert werden. Die Schichtdicke des Polymerfilms betrug etwa 20 µm. Die Abbildung 33 stellt die FT-IR Polarisationspektren von *P*(HB-co-HV) (PHV=11,6 mol%) nach einer Verstreckung bis 60 % Dehnung dar. Anhand der in Abbildung 33 dargestellten Polarisationspektren lassen sich bei einigen Absorptionsbanden Intensitätsunterschiede erkennen.

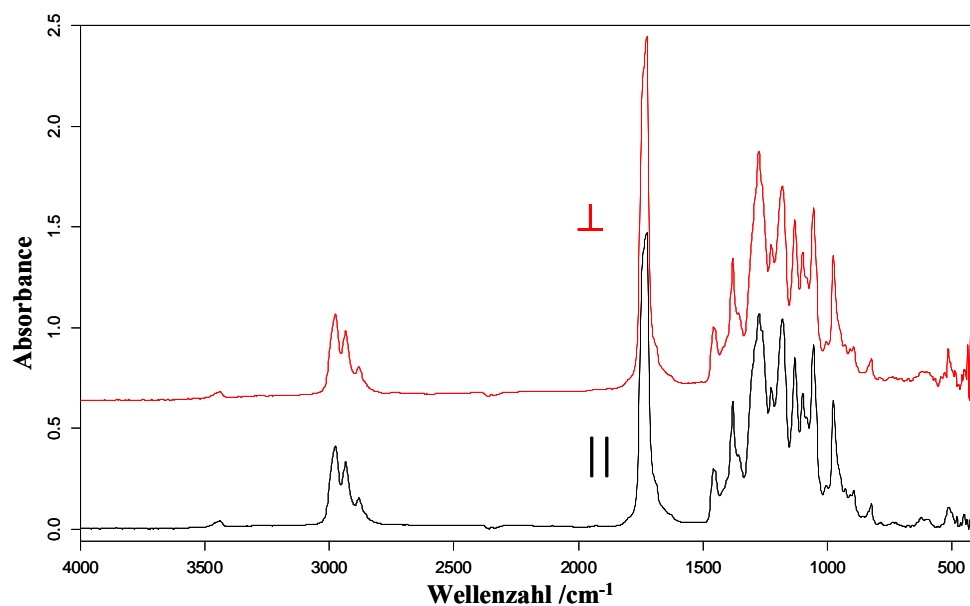


Abbildung 33: FT-IR Polarisationspektren von *P*(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) nach uniaxialer Dehnung bis 60 % bei 70 °C

Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung bei etwa 1725 cm^{-1} zeigt eine etwas höhere Intensität bei senkrechter Polarisation als bei paralleler. Auch im Wellenzahlbereich von $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sind einige Absorptionsbanden entweder parallel oder senkrecht polarisiert. Zur weiteren Charakterisierung der Orientierungseffekte des P(HB-co-HV) Copolymers während der Dehnung, wird die Orientierungsfunktion für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande unter Annahme eines senkrechten Übergangsmomentes zur Polymerkette bestimmt. Dabei werden die Orientierungsfunktionen für die kristallinen und amorphen Bereiche durch die Integration zwischen $1724\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1747\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$ mit einer gemeinsamen Basislinie von $1780\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ differenziert. In der folgenden Abbildung sind die Orientierungsfunktionen f_{\perp} der kristallinen und amorphen Teilbereiche für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande als Funktion der Dehnung dargestellt.

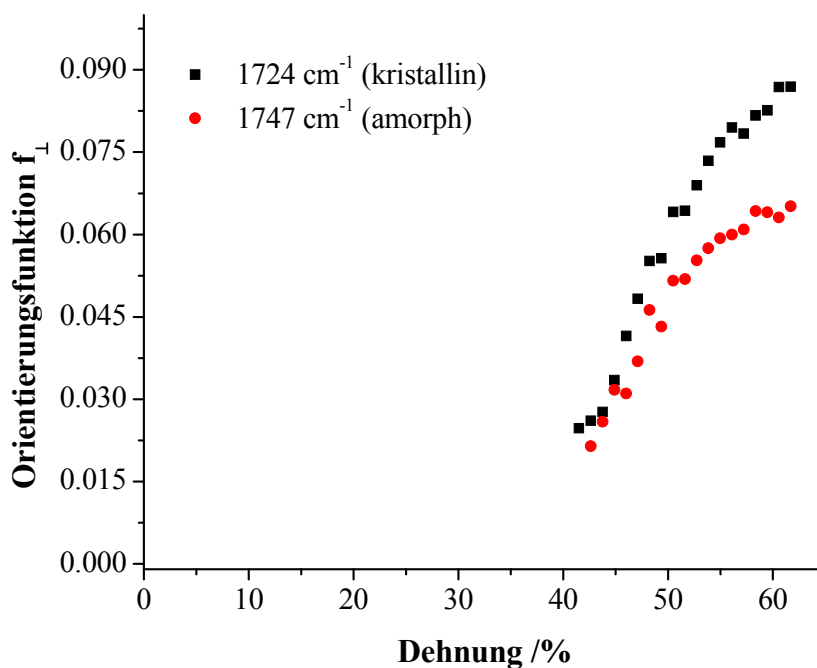


Abbildung 34: Orientierungsfunktionen der kristallinen (1724 cm^{-1}) und *amorphen* (1747 cm^{-1}) Bereiche von P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) als Funktion uniaxialer Dehnung bei $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Da die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande bei Dehnungen bis $40\text{ }\%$ eine zu hohe Intensität aufweist (Absorbanz > 2), lassen sich die FT-IR Polarisationsspektren in diesem Bereich nicht auswerten. Danach ist im Bereich von $40\text{--}60\text{ }\%$ Verstreckung des P(HB-co-HV)-Films ein deutlicher Anstieg der Orientierungsfunktionen zu beobachten, wobei sich die kristallinen Bereiche des Polymers stärker als die amorphen Domänen orientieren. Allgemein ist

festzuhalten, dass die Werte der Orientierungsfunktionen für die kristallinen (ca. 0,09) und amorphen (ca. 0,06) Bereiche sehr klein sind, was im Wesentlichen auf die geringe mechanische Beanspruchung zurückzuführen ist, die nur einen Hinweis auf eine Vorzugsorientierung liefert.

Zur Bestimmung der Schichtdickenänderung der Probe im Rahmen der mechanischen Untersuchung des P(HB-*co*-HV) (PHV=27,7 mol%) Copolymers wurde die Strukturabsorbanz A_0 einer ausgewählten Absorptionsbande bestimmt. Zur Berechnung von A_0 wurde der gesamte $\nu(\text{C-H})$ Absorptionsbereich zwischen $3025\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$ integriert und mit Gleichung 30 berechnet. Die Abbildung 35 zeigt die Strukturabsorbanz für den Wellenzahlenbereich der C-H Streckschwingungen in Abhängigkeit der Dehnung.

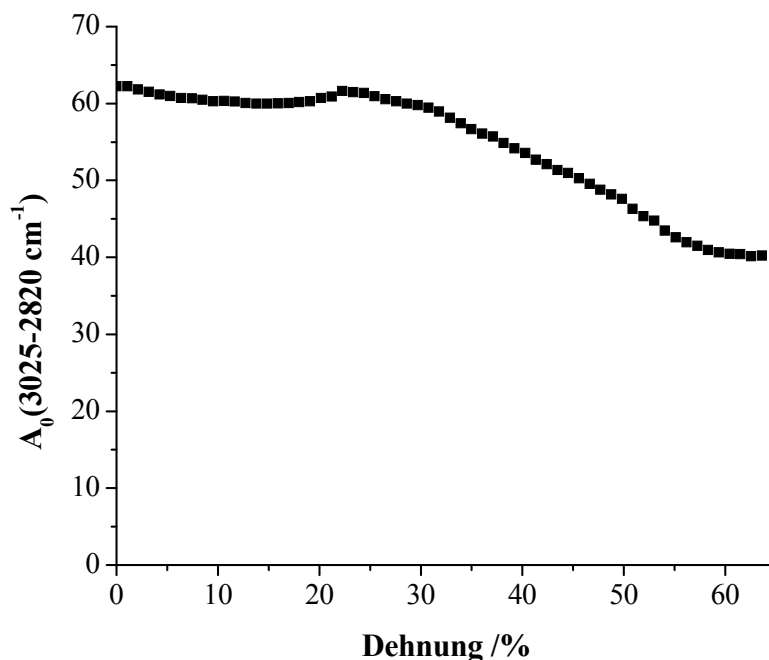


Abbildung 35: Strukturabsorbanz A_0 des $\nu(\text{C-H})$ Bereiches als Funktion uniaxialer Dehnung bis 60 % bei 70 °C

Anhand von Abbildung 35 ist zu erkennen, dass die Schichtdicke bis etwa 22 % Dehnung annähernd konstant bleibt und sich erst bei weiterer Dehnung des Polymerfilms bis zum Bruch der Probe etwa linear verringert.

4.1.3 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat)(P(HB-co-HO)) Copolymer

Für die rheo-optischen FT-IR spektroskopischen Untersuchungen wurde ein Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat) Copolymer mit einem PHO-Anteil von 17 mol% und einer Schichtdicke von etwa 30 μm untersucht. Poly(3-hydroxyoktanoat) (PHO) gehört zur Reihe der mcl-PHAs (medium chain length-PHAs). Mcl-PHAs sind gummiartige und elastische Polymere, die eine starke mechanische Belastbarkeit erlauben.^[64] Bei den mechanischen Untersuchungen der P(HB-co-HO) Copolymere wurde, ähnlich wie beim P(HB-co-HV) Copolymer, eine Abhängigkeit der Eigenschaften vom Anteil der PHO Komponente gefunden. Die nachstehende Abbildung 36 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Diagramme von P(HB-co-HO) Copolymeren mit zwei verschiedenen Anteilen der PHO Komponente.

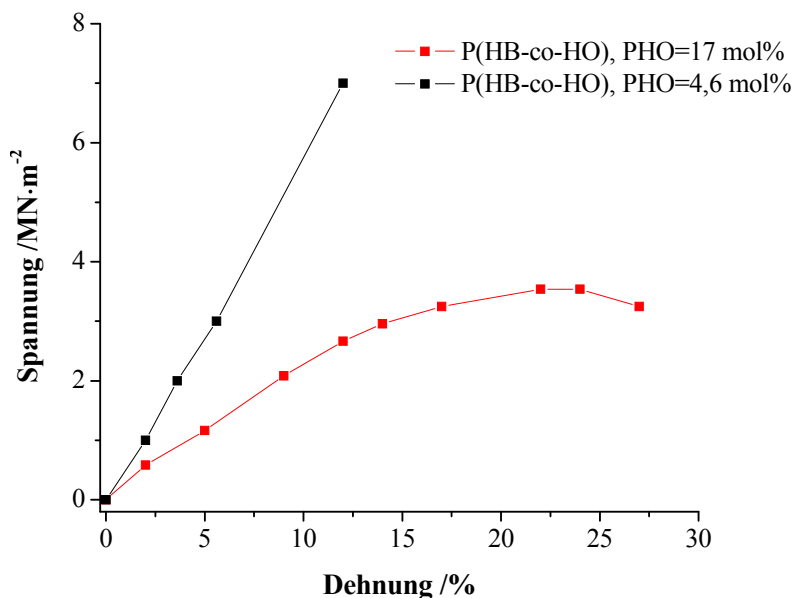


Abbildung 36: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von P(HB-co-HO) Copolymeren mit PHO-Anteilen von 4,6 mol% (schwarz) und 17 mol% (rot) bei 35 °C

Für das P(HB-co-HO) (PHO=4,6 mol%), mit einer Schichtdicke von 25 μm , konnte eine maximale Dehnung von etwa 12 % festgestellt werden. Unter mechanischer Beanspruchung zeigt es ein analoges Verhalten zum PHB Homopolymer. Dagegen wurde beim P(HB-co-HO) (PHO=17 mol%) Copolymer eine maximale Dehnung von ca. 24 % gefunden. Trotz des geringen Anteils an PHO konnte eine signifikante Erniedrigung des Elastizitätsmoduls im Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung 36) nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Verstreckung und der hohen Absorbanz wurden in den FT-IR Polarisationspektren

leichte dichroitische Effekte detektiert (Abbildung 37). Obwohl das Übergangsmoment der $2 \times \nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande senkrecht zur Polymerkette steht, wird in Folge der mechanischen Beanspruchung ein entgegengesetzter Dichroismus nachgewiesen. Auch die Absorptionsbande bei 516 cm^{-1} , die der Deformationsschwingung der C=O Absorption zugeordnet wird und ein paralleles Übergangsmoment zur Polymerkette hat, zeigt einen ausgeprägten senkrechten Dichroismus (Abbildung 37).

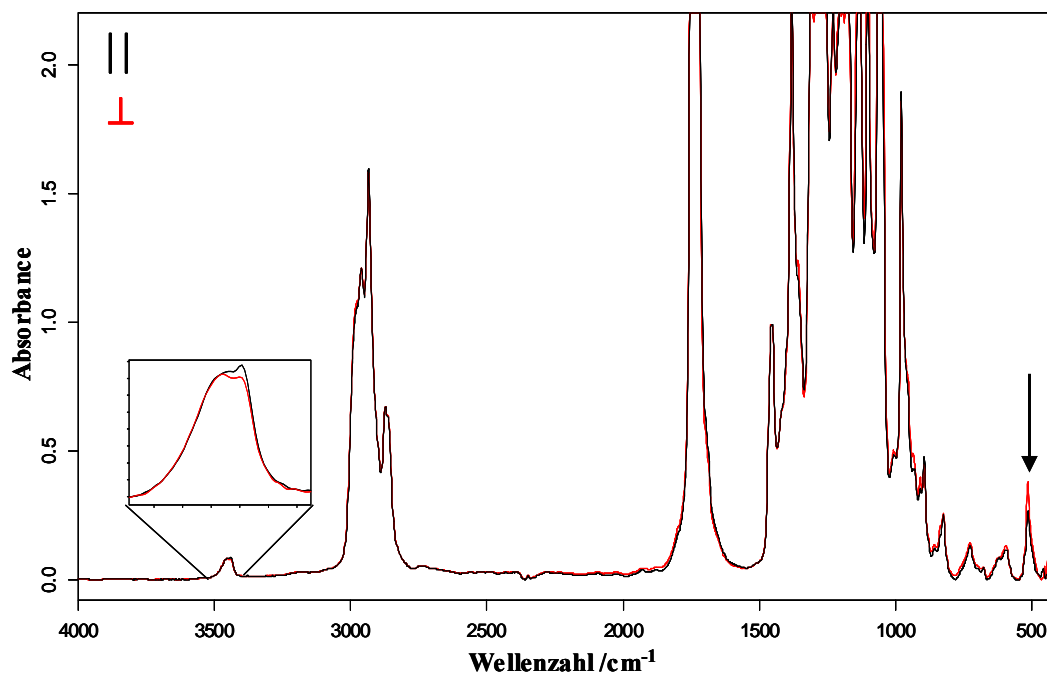


Abbildung 37: FT-IR Polarisationspektren von $P(\text{HB-co-HO})$ ($\text{PHO}=17 \text{ mol}\%$) nach uniaxialer Dehnung bis 25 % bei $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 38 sind die Orientierungsfunktionen f_{\perp} für die kristallin- (3440 cm^{-1}) und amorph-spezifischen (3457 cm^{-1}) Teilflächen des ersten Obertons der $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande aufgeführt. Die kristalline Teilfläche wurde von $3440\text{-}3409 \text{ cm}^{-1}$ und die amorphe Teilfläche von $3500\text{-}3457 \text{ cm}^{-1}$ mit einer gemeinsamen Basislinie von $3500\text{-}3409 \text{ cm}^{-1}$ integriert. Weiterhin wurde die Orientierungsfunktion f_{\parallel} für den kristallinen Bereich der $\delta(\text{C=O})$ Absorptionsbande durch Integration der Fläche von $540\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Basislinie von $550\text{-}470 \text{ cm}^{-1}$ berechnet. Anhand der Orientierungsfunktionen kann eine negative Orientierung der kristallinen Bereiche des $P(\text{HB-co-HO})$ Copolymers beobachtet werden. Diese Ausrichtung kommt vor allem durch die lamellenförmigen kristallinen Domänen der PHB-Segmente im Copolymer zustande (siehe Kap. 4.1.6). Für die amorphen Bereiche wird

in Folge der Dehnung bis 24 % keine Ausrichtung der Polymerketten beobachtet (Abbildung 38).

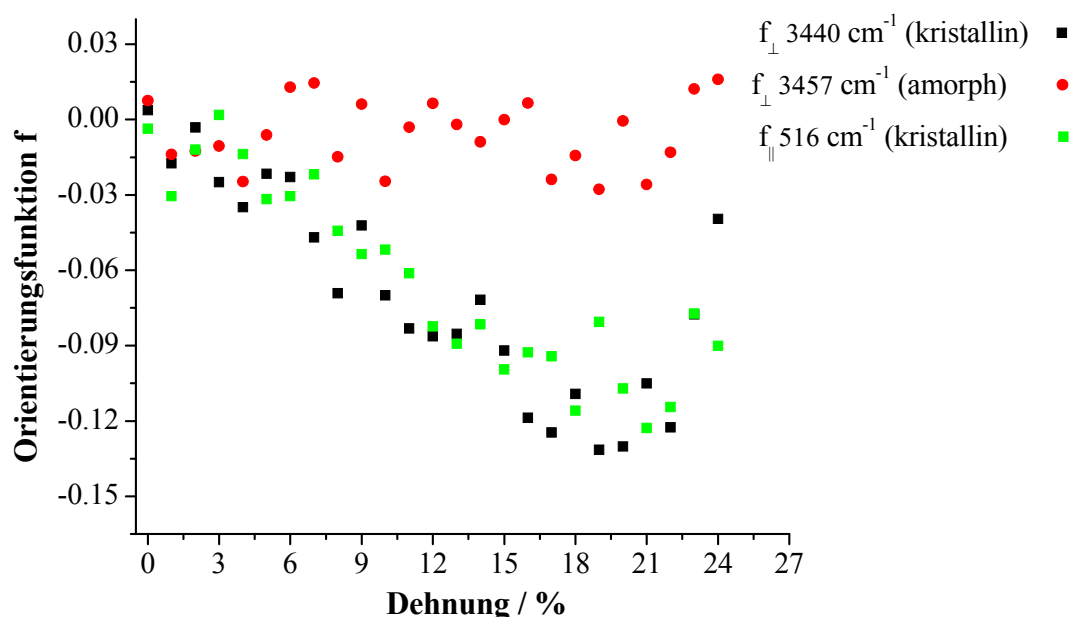


Abbildung 38: Orientierungsfunktionen der kristallinen (3440 und 516 cm^{-1}) und amorphen (3457 cm^{-1}) Bereiche von $P(\text{HB-co-HO})$ ($\text{PHO}=17\text{ mol}\%$) als Funktion uniaxialer Dehnung bei $35\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.1.4 Poly(3-hydroxybutyrat-co-6-hydroxyhexanoat) ($P(\text{HB-co-6HHx})$) Copolymer

Für die rheo-optischen Messungen wurde ein Polymerfilm von $P(\text{HB-co-6HHx})$ mit einem P6HHx -Anteil von $11,1\text{ mol}\%$ und einer Schichtdicke von etwa $16\text{ }\mu\text{m}$ untersucht. $P(\text{HB-co-6HHx})$ hat im Vergleich zu den vorab diskutierten Copolymeren des PHB einen deutlich geringeren Ordnungszustand und zeigt bezüglich Dehnbarkeit die besten mechanischen Eigenschaften.

In Abbildung 39 ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm des untersuchten $P(\text{HB-co-6HHx})$ Copolymers bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ dargestellt. Es lässt erkennen, dass bis zur Elastizitätsgrenze bei $15\text{ }\%$ die Dehnung linear zur aufgewendeten Kraft verläuft. Nach Erreichen des Yield-Punktes verläuft die Kurve annähernd konstant zur Dehnung bis zum Bruch des Polymerfilms bei etwa $95\text{ }\%$.

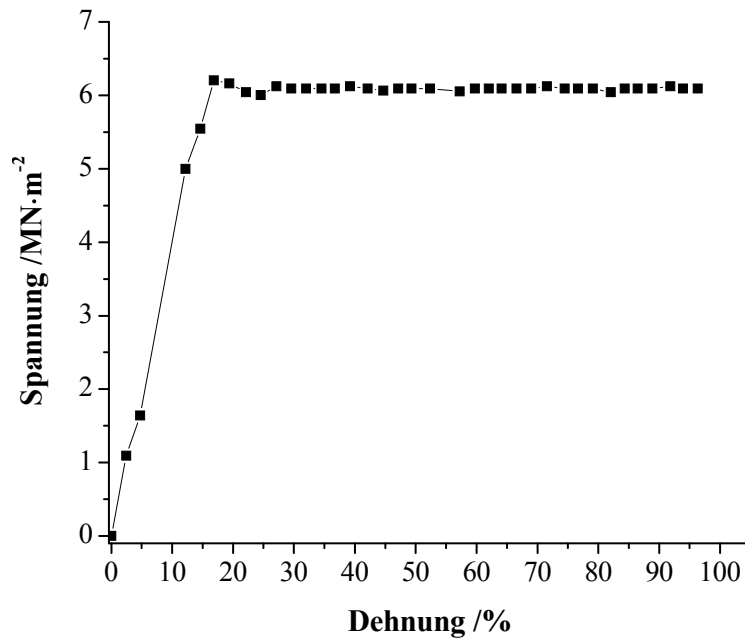


Abbildung 39: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des *P(HB-co-6HHx)* Copolymers (*P6HHx*=11,1 mol%) bei 50 °C

Zur Verdeutlichung der Orientierungseffekte bei der Verstreckung vom *P(HB-co-6HHx)* Copolymer sind die FT-IR Polarisationspektren bei der höchsten Dehnung (95 %) in der nachstehenden Abbildung dargestellt.

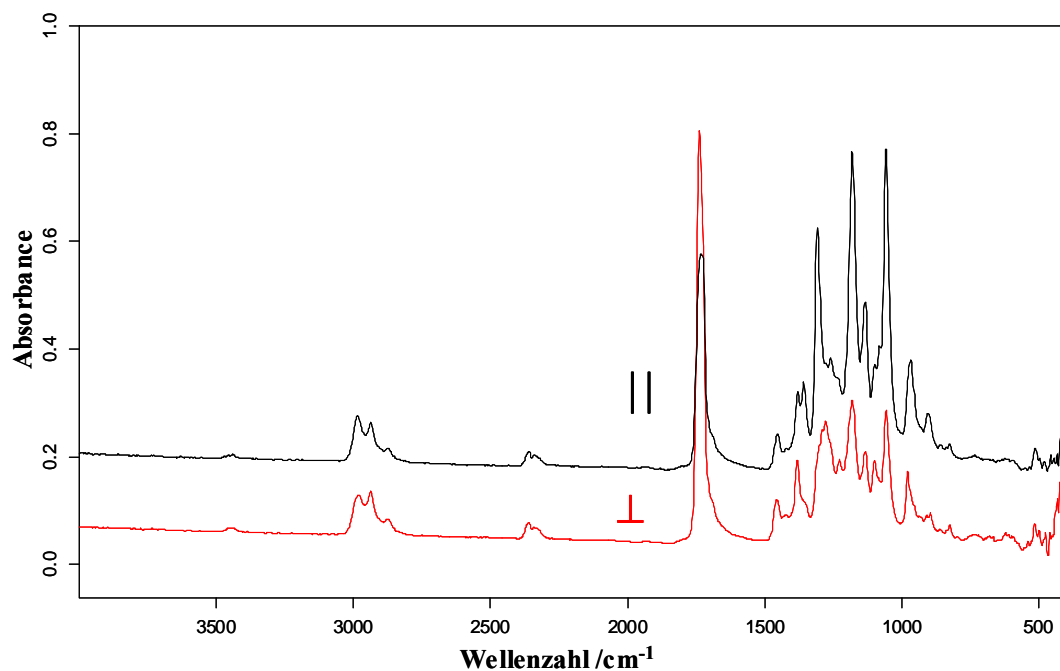


Abbildung 40: FT-IR Polarisationspektren von *P(HB-co-6HHx)* (*P6HHx*=11,1 mol%) nach uniaxialer Dehnung bis 95 % bei 50 °C

In den FT-IR Polarisationspektren lassen sich deutlich spektrale Intensitätsunterschiede erkennen. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande bei 1725 cm^{-1} zeigt eine wesentlich höhere Intensität bei senkrechter im Vergleich zu paralleler Polarisation. Im Wellenzahlbereich von $1500\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ sind ebenfalls starke Intensitätsunterschiede in den Absorptionsbanden zu beobachten, die entweder parallel oder senkrecht polarisiert sind.

Die Orientierungsfunktionen für die kristallin- und amorph-spezifischen Bereiche der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande wurden durch Integration der Teilflächen $1724\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ bzw. $1765\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$ mit einer Basislinie von $1825\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ ausgewertet. Aufgrund der großen Schichtdicke des Polymerfilms lassen sich die FT-IR Polarisationspektren erst ab einer Dehnung von 20 % auswerten (Absorbanz >2). In Abbildung 41 sind die Orientierungsfunktionen für die kristallinen (1724 cm^{-1}) und amorphen (1747 cm^{-1}) Bereiche unter der Annahme eines senkrechten Übergangsmomentes zur Polymerkette wiedergegeben.

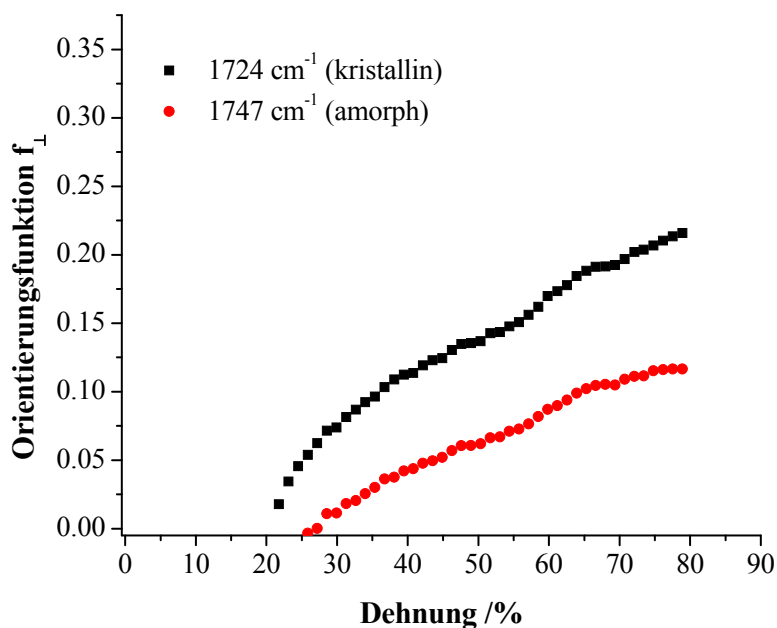


Abbildung 41: Orientierungsfunktionen der kristallinen (1724 cm^{-1}) und *amorphen* (1747 cm^{-1}) Bereiche als Funktion uniaxialer Dehnung

Anhand der berechneten Orientierungsfunktionen lässt sich erkennen, dass sich die kristallinen gegenüber den amorphen Domänen wesentlich stärker in Streckrichtung ausrichten.

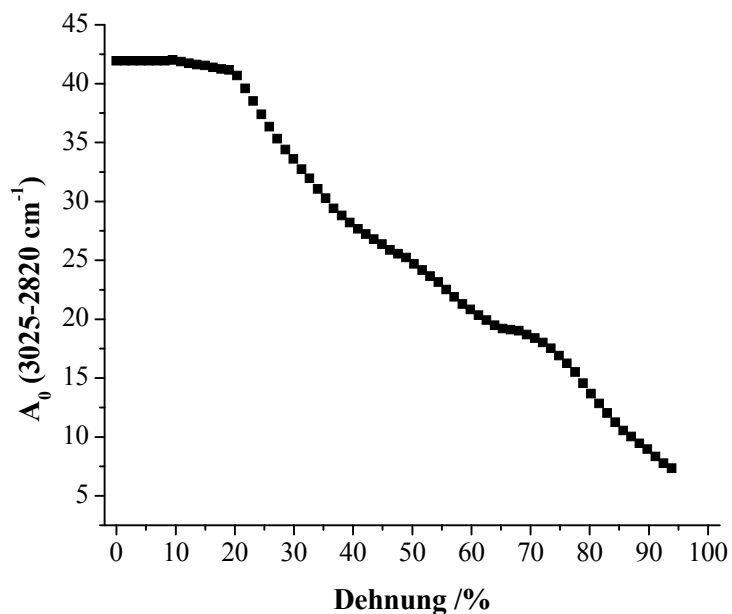


Abbildung 42: Strukturabsorbanz A_0 des $\nu(\text{C-H})$ Bereiches als Funktion uniaxialer Dehnung bei 50 °C

Mit der Berechnung der Strukturabsorbanz A_0 lässt sich die Schichtdickenänderung in Folge der Verstreckung des Polymerfilms beobachten. Dieser Parameter wurde durch Integration des gesamten $\nu(\text{C-H})$ Bereiches ($3025\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) mit Gleichung 30 bestimmt. Der Abbildung 42 ist zu entnehmen, dass eine Abnahme der Schichtdicke erst ab 22 % Dehnung bis zum Bruch zu beobachten ist.

4.1.5 Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) Homopolymer

Für die rheo-optischen FT-IR spektroskopischen Untersuchungen von PCL wurde das Homopolymer mit einem Molekulargewicht von $M_n=80000$ g/mol verwendet. Die Schichtdicke des Polymerfilms betrug etwa 30 μm . Im Allgemeinen ist festzuhalten, dass das PCL Homopolymer hervorragende Dehnbarkeit aufweist; aufgrund seines geringen Schmelzpunktes ($T_m \sim 60$ °C) wurde es bei 30 °C untersucht. In der nachstehenden Abbildung ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PCL dargestellt.

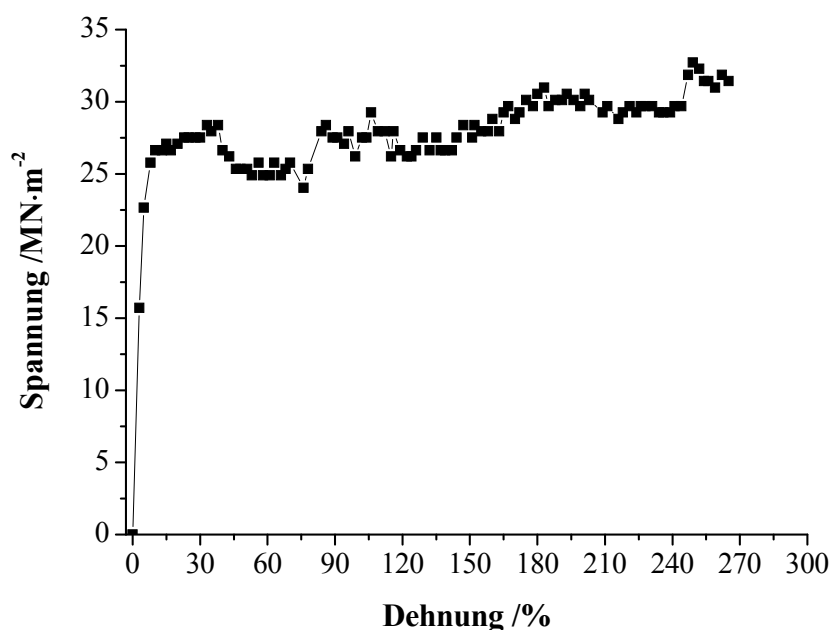


Abbildung 43: Spannungs-Dehnungs-Diagramm von PCL ($M_n=80000$ g/mol) bei 30 °C

Zu Beginn der Dehnung lässt sich ein starke Zunahme der Spannung bis etwa 15 % Dehnung (Hooke'scher Bereich) beobachten. Nach Erreichen des Yield-Punktes verläuft die Kurve annähernd konstant bis zum Bruch des Polymerfilms bei 285 % Dehnung.

Zur Verdeutlichung der dichroitischen Effekte in Folge der mechanischen Beanspruchung sind die FT-IR Polarisationspektren bei einer Dehnung von 270 % in Abbildung 44 aufgeführt. Im Wellenzahlbereich von 3000-2000 cm^{-1} zeigen die $\nu(\text{CH}_2)$ Absorptionsbanden einen starken senkrechten Dichroismus. Auch die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande bei 1726 cm^{-1} , die $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbande bei 1471 cm^{-1} und die $\gamma(\text{CH}_2)$ Bande bei 731 cm^{-1} zeigen einen ausgeprägten senkrechten Dichroismus. Im Wellenzahlenintervall von 1455-950 cm^{-1} dominiert hingegen ein paralleler Dichroismus.

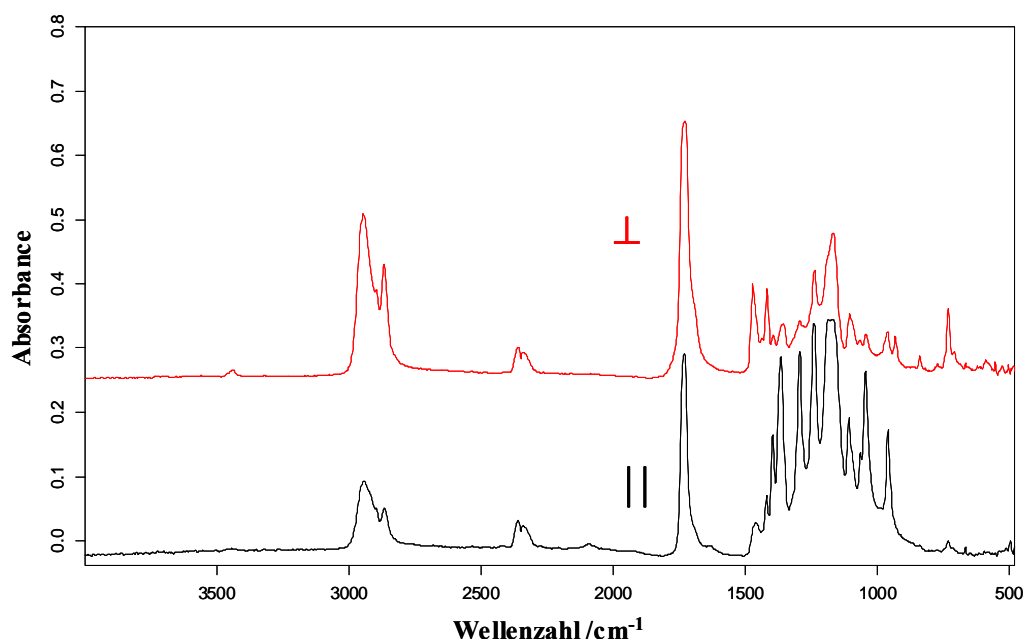


Abbildung 44: FT-IR Polarisationspektren von PCL ($M_n=80000$ g/mol) nach uniaxialer Dehnung bis 270 % bei 30 °C

Aufgrund der hohen Absorbanz (>2) der $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande über einen breiten Dehnungsbereich lässt sich diese nicht auswerten. Vorliegend werden die Orientierungsfunktionen f_{\perp} für die kristallin- und amorph-spezifischen Teilflächen der $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbande bestimmt. Diese wurden durch Integration von $1490\text{--}1471\text{ cm}^{-1}$ (kristallin) und $1461\text{--}1444\text{ cm}^{-1}$ (amorph) mit einer Basislinie für beide Flächen von $1490\text{--}1444\text{ cm}^{-1}$ berechnet. Dabei lässt sich ein deutlicher Unterschied in den Orientierungsfunktionen für die kristallinen und amorphen Domänen erkennen (Abbildung 45). So wird besonders für die kristallinen Bereiche anhand der Orientierungsfunktionen eine leichte negative Ausrichtung der Polymerketten zwischen 0-28 % Dehnung beobachtet. Oberhalb von 28 % Dehnung wird eine hohe positive Orientierung erfasst. Zusätzlich erreicht die Orientierungsfunktion für die kristallinen Bereiche einen Maximalwert von 0,65, wohingegen die amorphen Bereiche nur einen Maximalwert von 0,35 aufweisen. Weiterhin wurde die Orientierungsfunktion unter Annahme eines senkrechten Übergangsmomentes zur Kettenachse für die $\gamma(\text{CH}_2)$ Absorptionsbande bestimmt (Abbildung 45). Für diese Absorptionsbande bei 731 cm^{-1} wurde die Fläche zwischen $760\text{--}731\text{ cm}^{-1}$ mit einer Basislinie von $760\text{--}680\text{ cm}^{-1}$ ausgewertet. Dabei zeigt die Orientierungsfunktion f_{\perp} einen analogen Kurvenverlauf wie die Orientierungsfunktion der kristallinen $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbande (Abbildung 45). Daraus lässt

sich schließen, dass die $\gamma(\text{CH}_2)$ Bande bei 731 cm^{-1} charakteristisch für die Ausrichtung der kristallinen Bereiche ist.

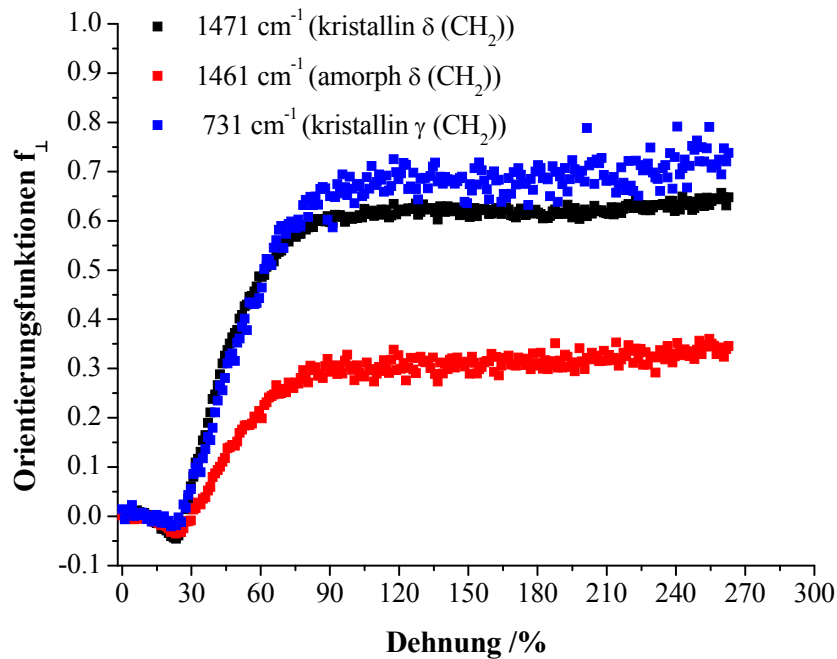


Abbildung 45: Orientierungsfunktionen f_{\perp} der Absorptionsbanden 1471 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} ($\delta(\text{CH}_2)$) und 731 cm^{-1} ($\gamma(\text{CH}_2)$) von PCL als Funktion uniaxialer Dehnung bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Zur Ermittlung der Strukturabsorbanz A_0 wurde der Wellenzahlbereich von $3050\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ integriert und ist in Abbildung 46 in Abhängigkeit der Dehnung wiedergegeben. Es zeigt sich eine drastische Abnahme der Schichtdicke des PCL-Polymerfilms bis etwa 60 % Dehnung. Im weiteren Verlauf bis zum Bruch der Probe ändert sich die Schichtdicke der Probe nur unwesentlich.

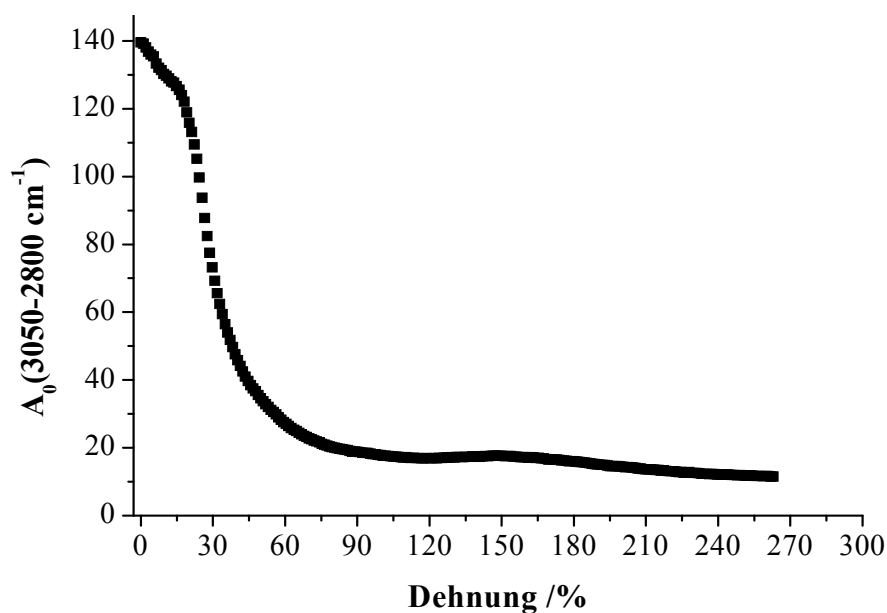


Abbildung 46: Strukturabsorbanz A_0 des $\nu(\text{C-H})$ Bereiches als Funktion uniaxialer Dehnung von PCL bei 30 °C

4.1.6 PHB/PCL Polymerblend und Anwendung der 2D FT-IR

Korrelationsspektroskopie

Für die rheo-optischen FT-IR Messungen eines PHB/PCL Blends mit $M_n(\text{PCL})=80000$ g/mol wurde ein Polymerfilm mit einer Zusammensetzung PHB/PCL (20/80 wt.%) und einer Schichtdicke von etwa 20 μm bei 30 °C untersucht. Die Abbildung 47 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm, das im Rahmen der Untersuchungen aufgenommen wurde. Dem Kurvenverlauf ist zu entnehmen, dass die Elastizitätsgrenze des PHB/PCL Polymerfilms bei etwa 12 % Verstreckung erreicht ist. Nach dem Yield-Punkt wird bis zum Bruch des Polymerfilms bei etwa 267 % Dehnung ein annähernd konstanter Spannungsverlauf beobachtet.

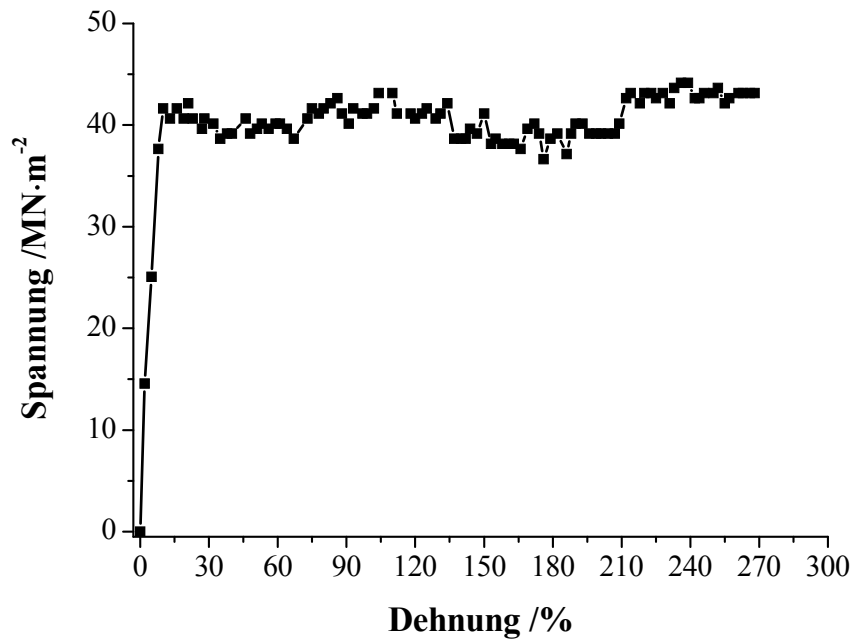


Abbildung 47: Spannungs-Dehnungs-Diagramm eines PHB/PCL (20/80 %w/w) Films bei 30 °C

Zur Bestimmung der Vorzugsorientierung von PHB bzw. PCL als Folge der Dehnung müssen für die einzelnen Komponenten spezifische Absorptionsbanden diskutiert werden. Die folgende Abbildung 48 stellt die FT-IR Spektren von PHB und PCL bei 30 °C einander gegenüber. Es ist offenkundig, dass PHB und PCL ähnliche Spektren aufweisen und viele Absorptionsbanden stark überlappen. Um fundierte Aussagen zur Orientierung der PHB- und PCL-Ketten während der Verstreckung des Polymerfilms machen zu können, wurde zur Charakterisierung die $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbanden der beiden Polymere ausgewählt. Die Abbildung 49 zeigt die PHB-(1452 cm^{-1}) und PCL-(1471 cm^{-1}) spezifischen $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionen von PHB und PCL.

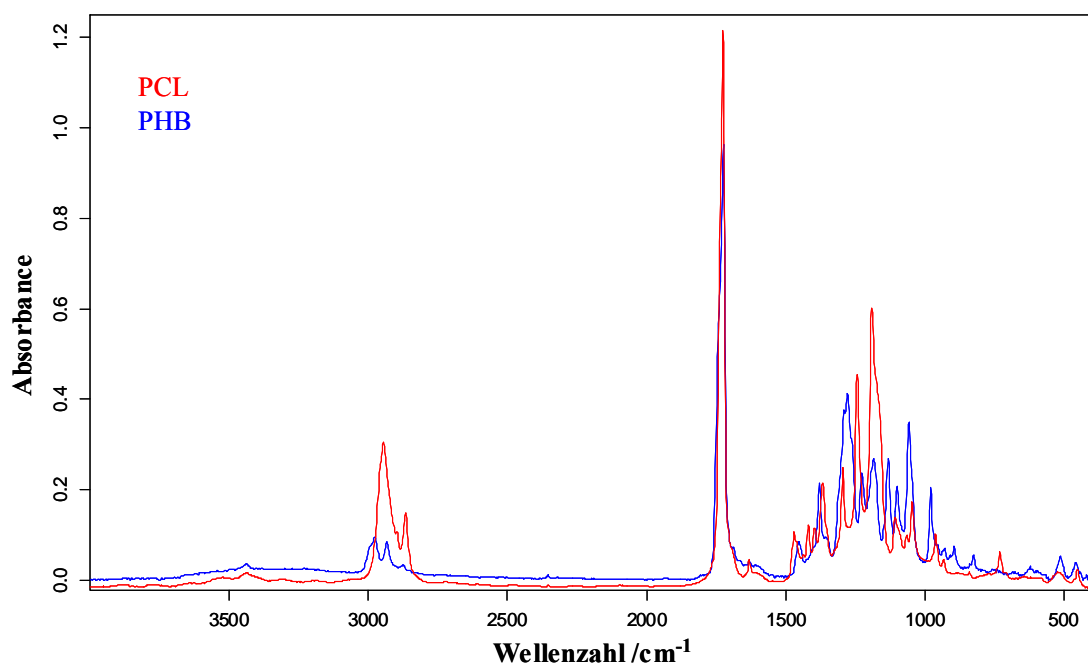


Abbildung 48: FT-IR Spektren von *PHB* und *PCL* bei 30 °C

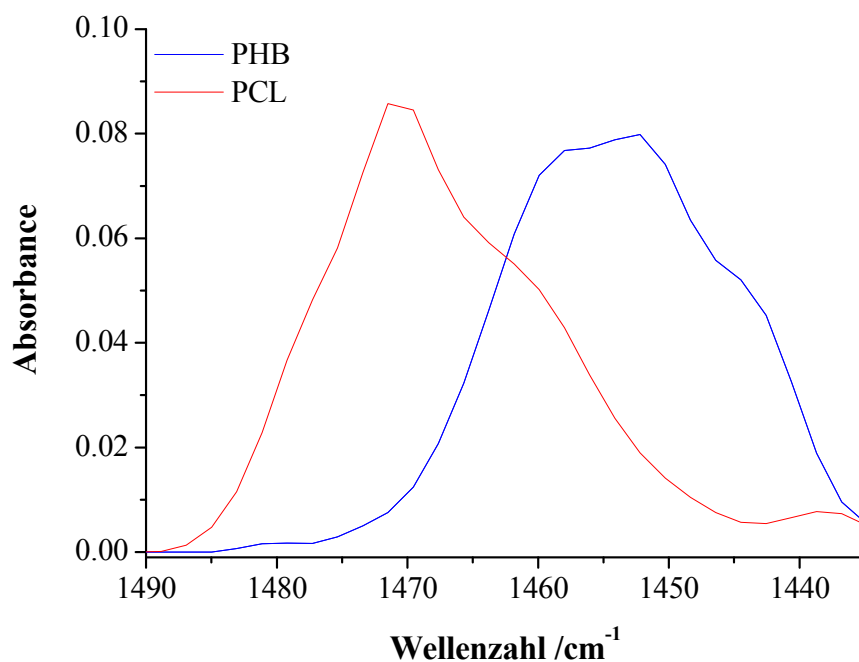


Abbildung 49: FT-IR Spektren im Wellenzahlbereich der $\delta(\text{CH}_2)$ Region für *PHB* und *PCL*.

Neben den Polarisationspektren bei 267 % Dehnung präsentiert die Abbildung 50 das Strukturabsorbanzspektrum A_0 des unverstreckten Polymerfilms. Im isotropen Zustand (0 % Dehnung) ist das A_0 Spektrum identisch mit den Polarisationspektren. Aus den

Polarisationsspektren bei 267 % Dehnung ist ein interessantes Phänomen zu beobachten. Obwohl das Übergangsmoment der $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbande für beide Komponenten senkrecht zur Polymerkettenachse steht, wird im Zuge der Dehnung ein entgegengesetzter Dichroismus für die PHB- bzw. PCL-typische Absorptionsbande gefunden. Diese Beobachtung lässt sich im Wesentlichen dadurch erklären, dass sich die PCL-Polymerketten bevorzugt in Streckrichtung orientieren, wohingegen sich die PHB-Ketten senkrecht dazu ausrichten.

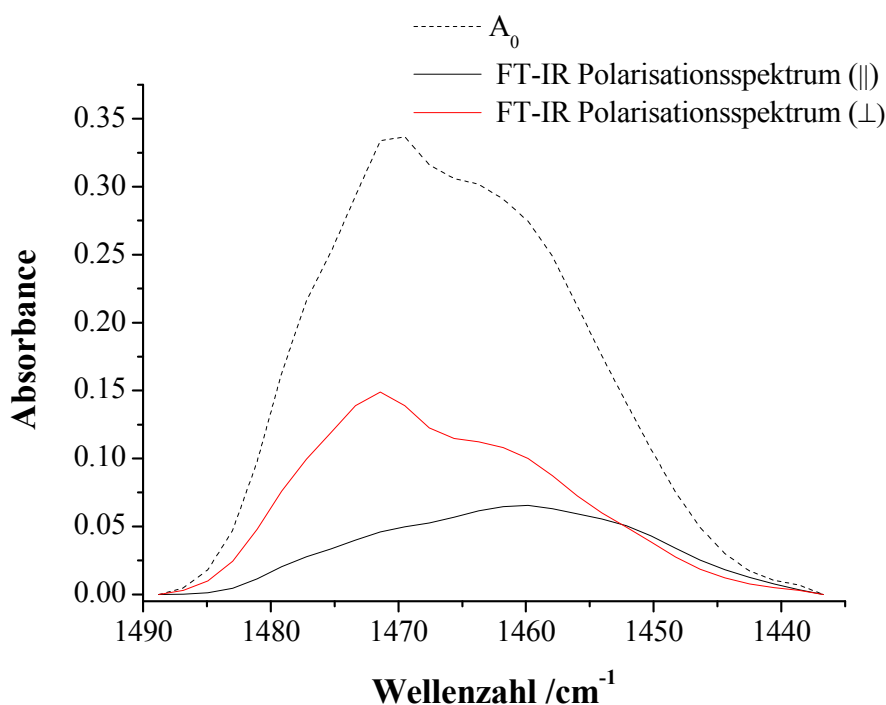


Abbildung 50: Strukturabsorbanz (A_0) (---) bei 0 % Dehnung und FT-IR Polarisationspektren (parallel (—) und senkrecht (—)) der $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbanden bei 267 % Dehnung eines PHB/PCL (20/80 %w/w) Blends.

Zur weiteren Charakterisierung der Orientierungseffekte wurden die Orientierungsfunktionen f_{\perp} für die PHB- und PCL-spezifischen CH_2 -Deformationsschwingungen ausgewertet. Dabei wurde eine Bandenintegration von $1452\text{--}1436\text{ cm}^{-1}$ (PHB) bzw. $1488\text{--}1471\text{ cm}^{-1}$ (PCL) mit einer Basislinie für beide Polymere von $1488\text{--}1436\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt (Abbildung 51).

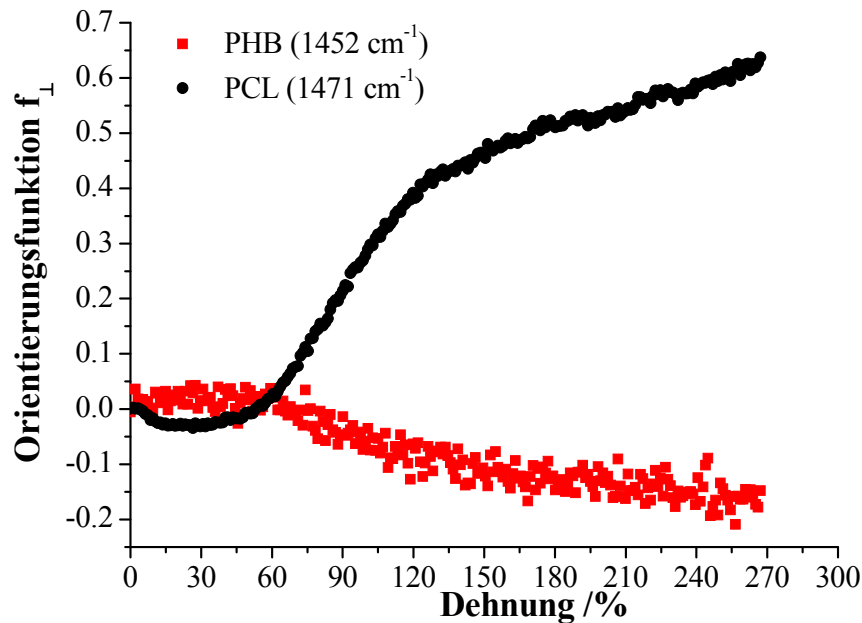


Abbildung 51: Orientierungsfunktionen der $\delta(\text{CH}_2)$ Absorption von **PHB** und PCL als Funktion uniaxialer Dehnung bei 30 °C.

Anhand der Orientierungsfunktion der PCL Komponente kann eine leichte negative Orientierung der PCL-Polymerketten zwischen 0-50 % Dehnung beobachtet werden. Oberhalb 50 % Verstreckung wird eine hohe positive Orientierung der Polymerketten bis zum Bruch bei 267 % Dehnung entwickelt. Für die Orientierung der PHB Polymerketten wird das entgegengesetzte Orientierungsverhalten gefunden. Diese Ergebnisse festigen die Annahme, dass PHB in Form helikaler Ketten in lamellaren Bereichen in der teilkristallinen Matrix des PCL eingebettet ist. Bei Dehnung orientieren die lamellaren PHB-Bereiche mit ihrer Längsachse in Zugrichtung. Dieser Mechanismus führt insgesamt zu einer bevorzugten negativen Ausrichtung der PHB Polymerketten. Zur Verdeutlichung gibt die nachstehende Abbildung 52 den Orientierungsmechanismus während der Dehnung lamellarer PHB Domänen in einer teilkristallinen PCL Matrix schematisch wieder.

Analoge Ergebnisse wurden bereits für die Orientierung eines PHB/Polymilchsäure (PLA) Blends gefunden.^[65] Des Weiteren zeigen die Hart- und Weichsegmente in Polyurethanen einen ähnlichen Orientierungsmechanismus.^[66-67]

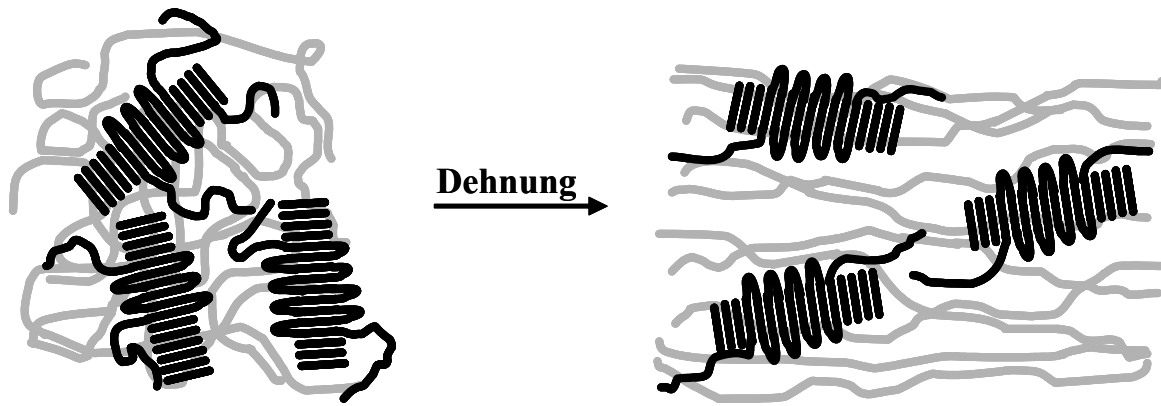


Abbildung 52: Schematische Darstellung des Orientierungsmechanismus lamellarer PHB Domänen (schwarz) in der teilkristallinen PCL Matrix (grau).

Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie (2DCOS)

Um detailliertere Informationen über die strukturellen Veränderungen des PHB/PCL Blendfilms während der mechanischen Beanspruchung zu gewinnen, wurde zusätzlich die 2D FT-IR Korrelationsspektroskopie angewendet. Dabei erfolgte die 2DCOS Analyse mit den dichroitischen Differenzspektren ($A_{||} - A_{\perp}$) (Gleichung 23), die in Abbildung 53 dargestellt sind.

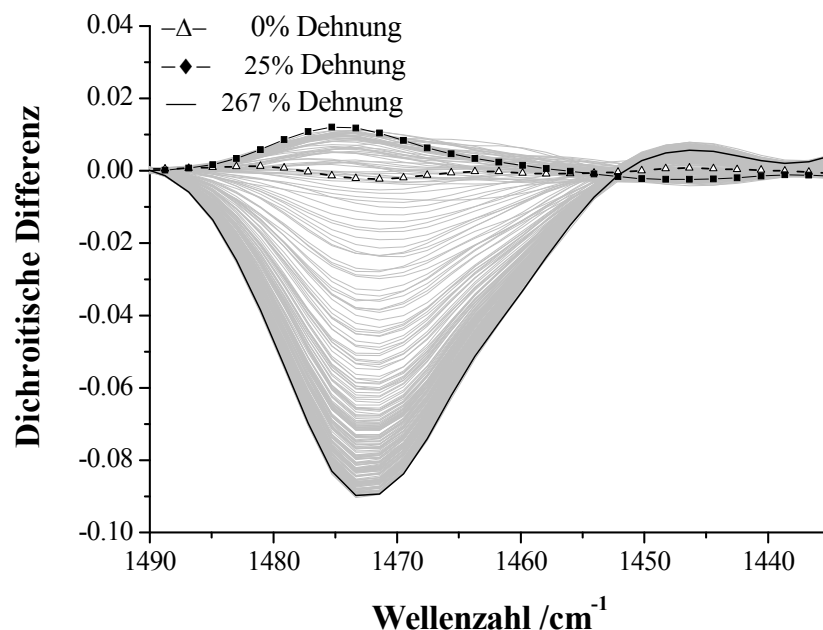


Abbildung 53: Dichroitische Differenz ($A_{||} - A_{\perp}$) der $\delta(\text{CH}_2)$ Absorption als Funktion uniaxialer Dehnung bei 30 °C eines PHB/PCL (20/80 %w/w) Blend.

Durch Akzentuierung der dichroitischen Differenzspektren bei 25 und 267 % Dehnung lassen sich die umgekehrten Orientierungen der Polymerketten, in der PHB (1446 cm^{-1}) und PCL (1471 cm^{-1}) spezifischen $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbande deutlich erkennen.

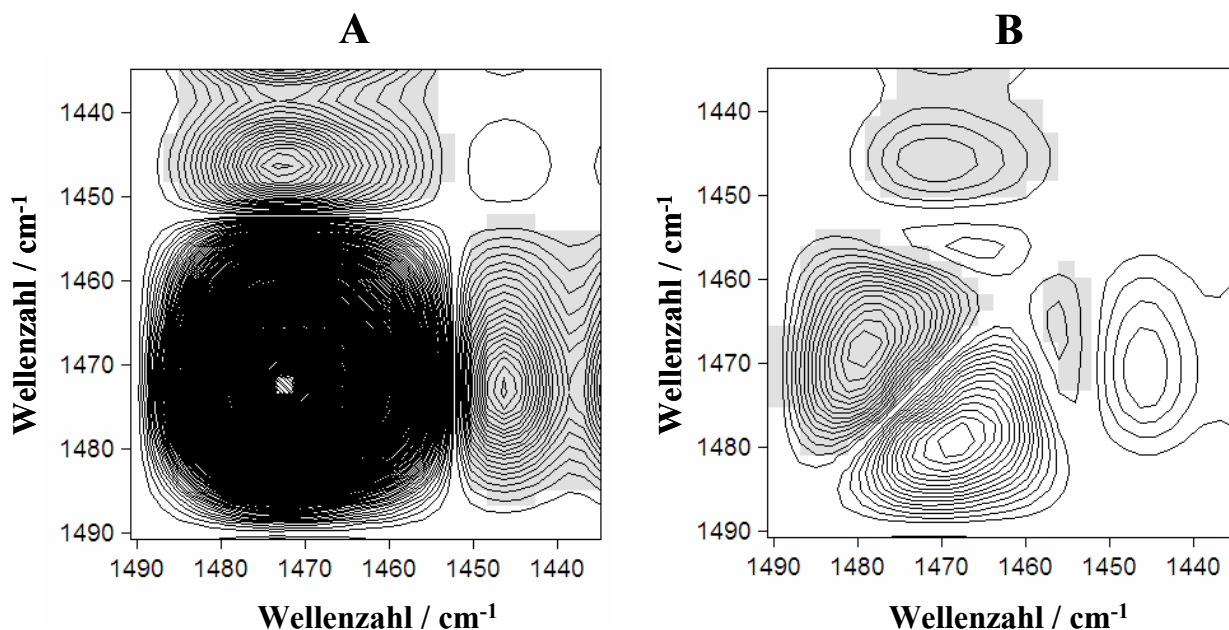


Abbildung 54: Synchrones (A) und asynchrones (B) 2D Korrelationsspektrum berechnet aus der dichroitischen Differenz ($1490\text{--}1435\text{ cm}^{-1}$) eines PHB/PCL (20/80 %w/w) Blend.

Die Abbildung 54 stellt das synchrone (A) und das asynchrone (B) 2D Korrelationsspektrum gegenüber, die aus den dichroitischen Differenzspektren während der Verstreckung des PHB/PCL (20/80 wt.%) Polymerblends berechnet wurden. In den 2D Korrelationsspektren weisen die grauen Peaks ein negatives und die farblosen Peaks ein positives Vorzeichen auf. Im synchronen 2DCOS Spektrum treten zwei Autopeaks bei $(1471, 1471)\text{ cm}^{-1}$ und $(1446, 1446)\text{ cm}^{-1}$ auf. Diese spiegeln die spektralen Intensitätsänderungen im Zuge der Dehnung wider. Dabei ist festzuhalten, dass aufgrund der starken Intensität des Peaks bei $(1471, 1471)\text{ cm}^{-1}$, der den PCL-Domänen zu zuordnen ist, die größten Änderungen in diesem Spektralbereich stattfinden. Des Weiteren bilden die beiden Autopeaks zwei negative Crosspeaks bei den Wellenzahlenkoordinaten $(1446, 1471)\text{ cm}^{-1}$, was auf eine gegenläufige Änderung hinweist und das entgegengesetzte Orientierungsverhalten der PHB- und PCL-Polymerketten untermauert.

Im dazugehörigen asynchronen 2D Spektrum (Abbildung 54 B) werden drei Crosspeaks bei $(1446, 1471)$, $(1455, 1467)$ und $(1467, 1479)\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Folglich löst das asynchrone 2D Spektrum die stark überlappenden Absorptionsbanden im $\delta(\text{CH}_2)$ Bereich auf, die auf

kristalline und amorphe Regionen von PHB und PCL zurückgeführt werden können. Nach der Regel von Noda^[58-60] wird der positive Crosspeak bei (1446,1471) cm^{-1} negativ und weist darauf hin, dass sich die kristallinen Bereiche des PCL (1471 cm^{-1}) vor den kristallinen Domänen des PHB (1446 cm^{-1}) orientieren. Der Crosspeak bei (1455,1467) cm^{-1} hat ein negatives Vorzeichen und zeigt infolgedessen, dass die amorphen Bereiche des PCL (1467 cm^{-1}) vor den amorphen Regionen des PHB (1455 cm^{-1}) auf die mechanische Beanspruchung reagieren. Der positive Crosspeak (1467,1479) cm^{-1} gibt an, dass sich die Absorptionsbande bei 1467 cm^{-1} vor der Bande bei 1479 cm^{-1} ändert. Dabei wird die Bande bei 1479 cm^{-1} einem fast perfekten kristallinen Ordnungszustand der PCL Region zugewiesen, während die Absorptionsbande bei 1467 cm^{-1} charakteristisch für die amorphen Bereiche des PCL ist. Das asynchrone 2D Spektrum löst zwei überlappende Kristallinitätsbanden des PCL auf. Diese absorbieren bei 1471 und 1479 cm^{-1} und weisen auf einen niedrig- bzw. hochgeordneten kristallinen Bereich der PCL Komponente im Blend hin.

Durch Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie konnten zusätzliche Informationen, im Rahmen der rheo-optischen FT-IR spektroskopischen Untersuchungen eines PHB/PCL (20:80 wt.%) Blends gewonnen werden. Die 2DCOS Analyse separiert die PHB- und PCL-spezifischen $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbanden in kristalline und amorphe Beiträge, wodurch die Vorzugsorientierungen in diesen Regionen für PHB und PCL festgestellt werden konnten. Zudem zeigt die 2DCOS Diskussion, dass die amorphen PCL Bereiche zuerst auf die Dehnung reagieren und zu der Ausrichtung der in der PCL Matrix eingebetteten lamellaren PHB Domänen in Streckrichtung führen.

4.2 Temperaturabhängige FT-IR spektroskopische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden im Rahmen temperaturabhängiger FT-IR Messungen die Kristallisationsvorgänge und das Schmelzverhalten von PHB und deren Copolymere diskutiert. Des Weiteren wird der Schmelzprozess von PCL dargelegt, sowie im Zuge von Aufheizvorgängen das thermische Verhalten von PHB/PCL-Polymerblends erläutert. Zudem können durch Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie neue Erkenntnisse gewonnen werden.

4.2.1 Schmelzverhalten von PHB und Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie

Im Folgenden werden die strukturellen Änderungen von nicht getempertem und getempertem PHB im Temperaturbereich von 30-200 °C FT-IR spektroskopisch vergleichend analysiert. Zur Vereinfachung der Schreibweise wird in diesem Abschnitt anstelle der Bezeichnung nicht getempertes PHB nur PHB verwendet. Die nachstehende Abbildung zeigt die FT-IR Spektren von PHB bei 30 und 200 °C. Es lassen sich deutliche spektrale Intensitätsunterschiede und Bandenverschiebungen als Funktion der Temperatur erkennen. So können Absorptionsbanden im Bereich von 1780-1700 und 1500-800 cm^{-1} in „kristalline“ und „amorphe“ Banden differenziert werden.

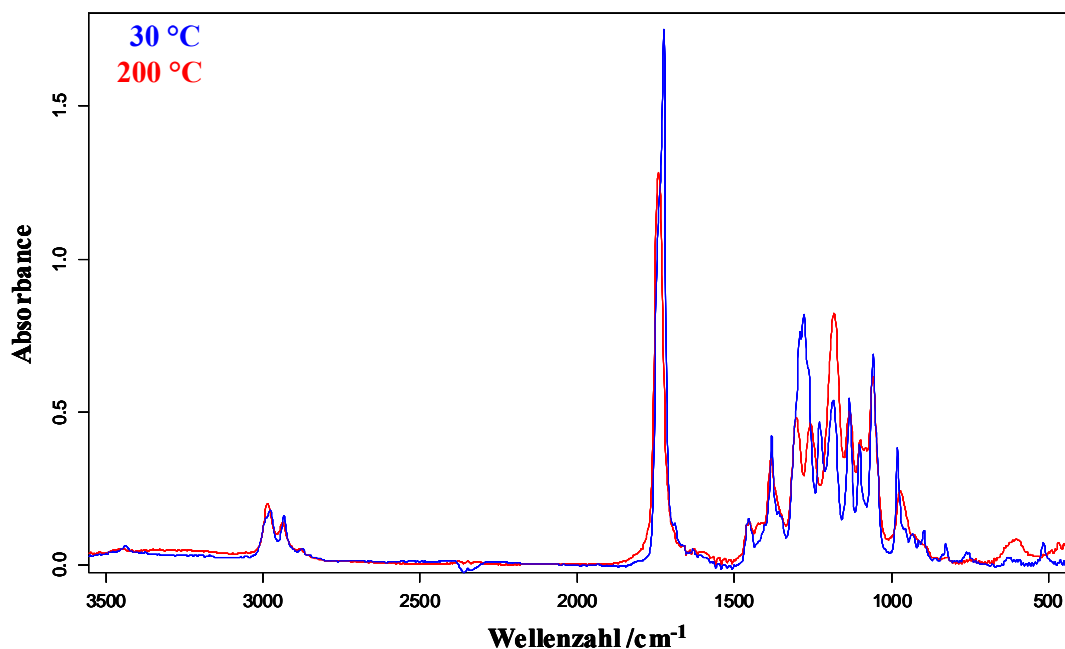


Abbildung 55: FT-IR Spektren von PHB bei 30 °C (blau) und 200 °C (rot)

Zur weiteren Charakterisierung der Strukturänderungen im Rahmen der temperaturabhängigen Untersuchungen wird die $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande herangezogen. Die folgende Abbildung 56 zeigt die FT-IR Spektren von PHB im Wellenzahlenbereich von 1780-1700 cm^{-1} und im Temperaturintervall von 30-200 $^{\circ}\text{C}$. Im $\nu(\text{C=O})$ Bandenkomplex befinden sich mindestens zwei Banden: die Bande bei 1724 cm^{-1} wird dem kristallinen Bereich und die Bande bei 1740 cm^{-1} dem amorphen Bereich von PHB zugeordnet.^[68-71] Die Bande bei 1724 cm^{-1} hat bei 30 $^{\circ}\text{C}$ die höchste Intensität und nimmt im Zuge der Temperaturerhöhung ab, bis sie bei 200 $^{\circ}\text{C}$ komplett verschwindet. Die breite, amorphe $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande (1740 cm^{-1}) hat die größte Intensität bei 200 $^{\circ}\text{C}$, wogegen bei 30 $^{\circ}\text{C}$ nur eine Schulter zu beobachten ist.

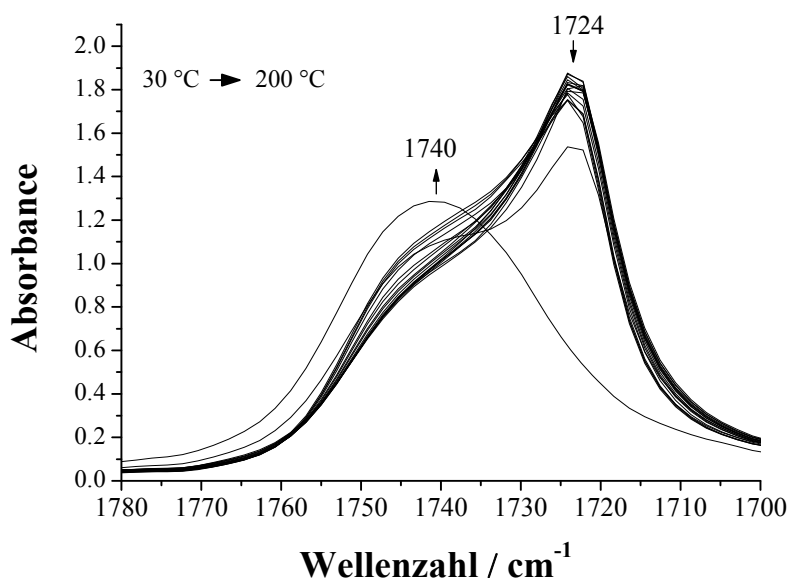


Abbildung 56: Temperaturabhängige FT-IR Spektren von PHB im Wellenzahlenbereich 1780-1700 cm^{-1} . Die Spektren wurden im Temperaturintervall von 30-200 $^{\circ}\text{C}$ gemessen.

Um die Intensitätsänderungen der kristallinen und amorphen $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbanden sichtbar zu machen, werden deren maximale Peakhöhen bei 1724 bzw. 1740 cm^{-1} als Funktion der Temperatur dargestellt (Abbildung 57). Die Intensität der kristallinen Bande (1724 cm^{-1}) nimmt im Temperaturbereich von 30-120 $^{\circ}\text{C}$ geringfügig zu. In diesem Temperaturintervall findet eine Rekristallisation statt, so dass sich die Polymerketten des PHB besser anordnen und stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Gleichzeitig wird beobachtet, dass die Intensität der amorphen Bande (1740 cm^{-1}) leicht abnimmt. Ab etwa 180 $^{\circ}\text{C}$ ist eine drastische Intensitätsabnahme der kristallinen, bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität der amorphen Absorptionsbande zu beobachten, da PHB zu schmelzen beginnt.

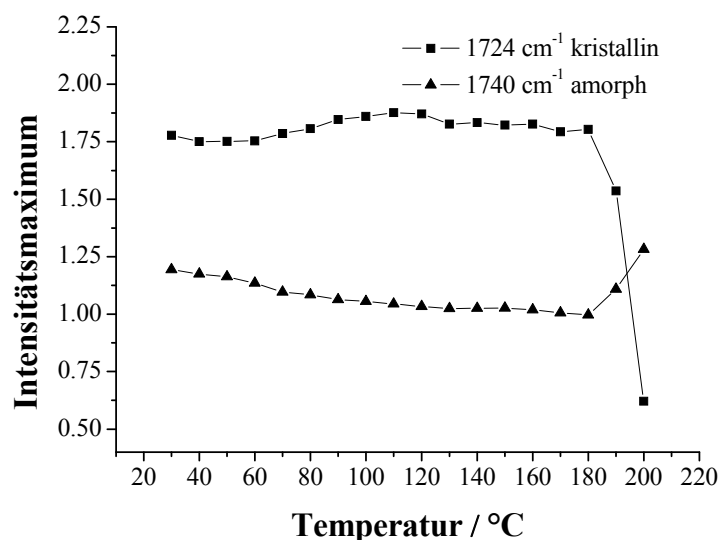


Abbildung 57: Auftragung der Peakintensität der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbanden von PHB als Funktion der Temperatur (kristalline (1724 cm^{-1}) und amorphe (1740 cm^{-1}) Bereiche).

Im Nachstehenden wird der Rekristallisationsprozess gefolgt vom Schmelzen des PHB detaillierter diskutiert. Die FT-IR Spektren und deren zweite Ableitung bei 30, 120 und 200 °C sind in Abbildung 58 aufgeführt. Anhand dieser wird ersichtlich, dass die kristalline Bande bei 1724 cm^{-1} bei 120 °C eine höhere Intensität als bei 30 °C aufweist, während die amorphe Bande (1740 cm^{-1}) das umgekehrte Verhalten zeigt. Daraus lässt sich ableiten, dass in diesem Temperaturintervall ein Rekristallisationsprozess stattgefunden hat. In der zweiten Ableitung der FT-IR Spektren werden ebenfalls nur zwei Absorptionsbanden identifiziert. Dabei wird die kristalline Absorption zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben. Das könnte auf zwei kristalline Absorptionsbanden unterschiedlicher Ordnungszustände hinweisen. In einer früheren Studie berichteten Yoshie et al.^[72] über die Existenz von zwei kristallinen Banden (1728 und 1722 cm^{-1}) in der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Region des PHB. Diese wurden durch Kurvenanpassung der FT-IR Spektren identifiziert. Im Rahmen des Schmelzprozesses von PHB im Temperaturbereich 120-200 °C nimmt die Intensität der kristallinen Bande mit steigender Temperatur stark ab und verschwindet letztendlich vollständig. Auch die zweite Ableitung verdeutlicht die Abwesenheit der kristallinen Bande (1724 cm^{-1}) bei 200 °C. Außerdem kann mittels der zweiten Ableitung bei 200 °C gezeigt werden, dass die amorphe Bande aus einer Überlappung zweier Banden bei 1747 und 1735 cm^{-1} besteht.

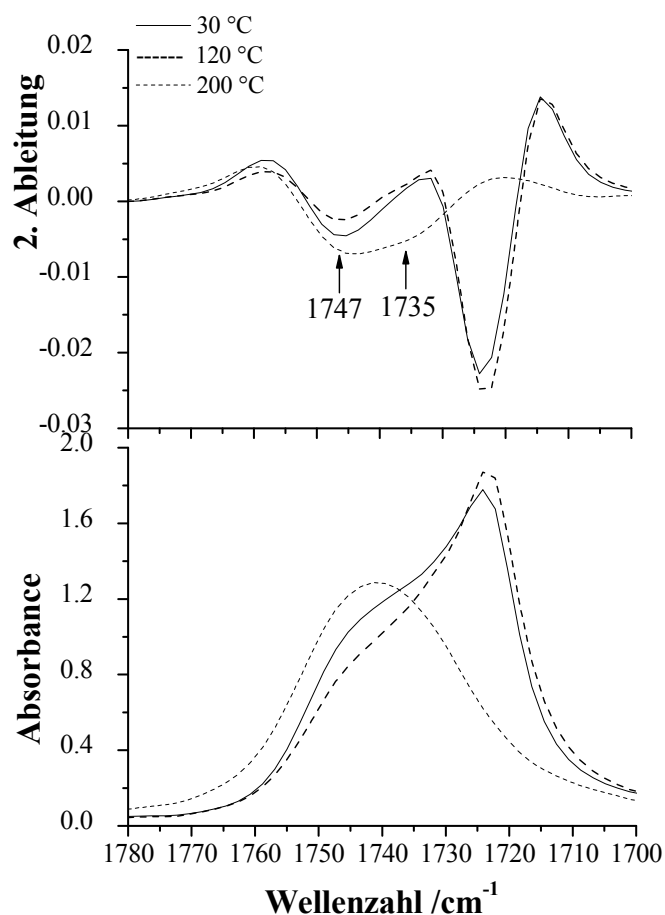


Abbildung 58: FT-IR Spektren der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande von PHB bei 30, 120 und 200 °C (oben: 2. Ableitung, unten: Originalspektren).

Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie (2DCOS)

Zur weiteren Untersuchung wurden die spektralen Daten einer 2D Korrelationsanalyse unterworfen. Diese hat sich in der Vergangenheit zur Analyse von überlappenden Absorptionsbanden oder Bandenverschiebungen bei temperaturabhängigen Messungen bewährt.^[73-75] Für die Charakterisierung der Rekristallisation und des Schmelzvorganges von PHB wird der Spektrensatz in zwei Teile separiert. Dabei wird für die Rekristallisation ein Temperaturbereich von 30-120 °C und für den Schmelzvorgang von PHB ein Intervall von 120-200 °C ausgewählt.

Die Abbildungen 59 und 60 zeigen die synchronen (A) und asynchronen (B) 2D Korrelationsspektren der spektralen Änderungen in der Wellenzahlregion 1780 bis 1700 cm^{-1} basierend auf dem Temperaturbereich von 30-120 °C (Abbildung 59) bzw. 120-200 °C (Abbildung 60). Im 2DCOS Spektrum erscheinen die positiven Peaks weiß und die negativen grau. Im synchronen (A) 2DCOS Spektrum (Abbildung 59) des Temperaturbereiches von 30-120 °C werden zwei Autopeaks bei (1724,1724) und (1747,1747) cm^{-1} mit zwei gemeinsamen

negativen Crosspeaks bei $(1724, 1747) \text{ cm}^{-1}$ identifiziert. Diese spiegeln die entgegengesetzten spektralen Intensitätsänderungen der kristallinen (1724 cm^{-1}) und amorphen (1747 cm^{-1}) Absorptionsbanden während der Rekristallisation wider.

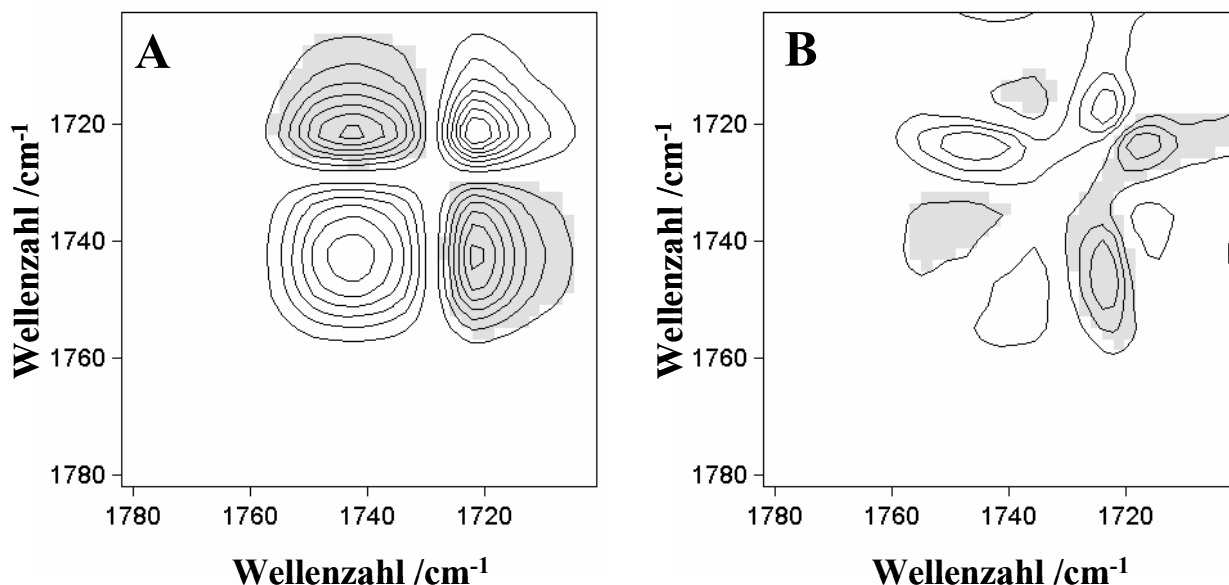


Abbildung 59: Synchrones (A) und asynchrones (B) 2D Korrelationsspektrum im Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung für die Rekristallisation (30-120 °C) von PHB.

Im asynchronen 2D Spektrum in Abbildung 59 B werden 4 Paare von Crosspeaks bei etwa $(1718, 1724)$, $(1718, 1737)$, $(1724, 1747)$ und $(1737, 1747) \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Es sei darauf hingewiesen, dass die Absorptionsbande bei 1718 cm^{-1} weder in den konventionellen 1D FT-IR Spektren noch in der zweiten Ableitung derselben identifiziert werden kann. So löst das asynchrone Korrelationsspektrum die im hohen Maße überlappenden kristallinen Absorptionsbanden bei 1718 und 1724 cm^{-1} auf. Dabei wird die Bande bei 1724 cm^{-1} einem weniger geordneten kristallinen Bereich zugewiesen, während die Bande bei 1718 cm^{-1} von gleichem Schwingungsmodus einem perfekt geordneten kristallinen Bereich zugeordnet werden kann. Dementsprechend werden während der Rekristallisation die weniger geordneten kristallinen Domänen (schwächer wasserstoffbrückengebundene) in gut geordnete (stärker wasserstoffbrückengebundene) Bereiche umgeformt. Daneben wird zusätzlich im asynchronen Spektrum ein Crosspeak bei $(1737, 1747) \text{ cm}^{-1}$ entwickelt; dieser löst die überlappenden amorphen Absorptionsbanden in etwas geordnete und vollständig amorphe Bereiche auf. Mit Hilfe dieses Crosspeaks $(1737, 1747) \text{ cm}^{-1}$ kann abgeleitet werden, dass die etwas geordneten amorphen Bereiche vor den vollständig amorphen Regionen des PHB

rekristallisieren. Zwei asynchrone Crosspeaks bei (1718,1737) und (1724,1747) cm^{-1} werden für die kristallinen und amorphen Regionen des PHB entwickelt. Entsprechend der Regel von Noda^[58-60] ändert sich das Vorzeichen des Crosspeakpaares bei (1718,1737) cm^{-1} und gibt an, dass die etwas geordneten amorphen Bereiche kristallisieren bevor die gut geordneten kristallinen Regionen gebildet werden. Der Crosspeak bei (1724,1747) cm^{-1} zeigt, dass während der Rekristallisation die weniger geordneten kristallinen Domänen gebildet werden, bevor die vollständig amorphen Bereiche abnehmen.

Zur Charakterisierung des Schmelzverhaltens von PHB wurden das synchrone (A) und asynchrone (B) 2D Spektrum im Temperaturbereich von 120-200 °C entwickelt (Abbildung 60). Anhand des synchronen 2D Korrelationsspektrums werden, ähnlich der Rekristallisation, zwei Autopeaks bei 1722 und 1747 cm^{-1} mit einem negativen Crosspeak (1722,1747) cm^{-1} beobachtet. Dieser ist charakteristisch für die entgegengesetzte spektrale Intensitätsänderung der kristallinen und amorphen $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbanden während des PHB Schmelzvorganges.

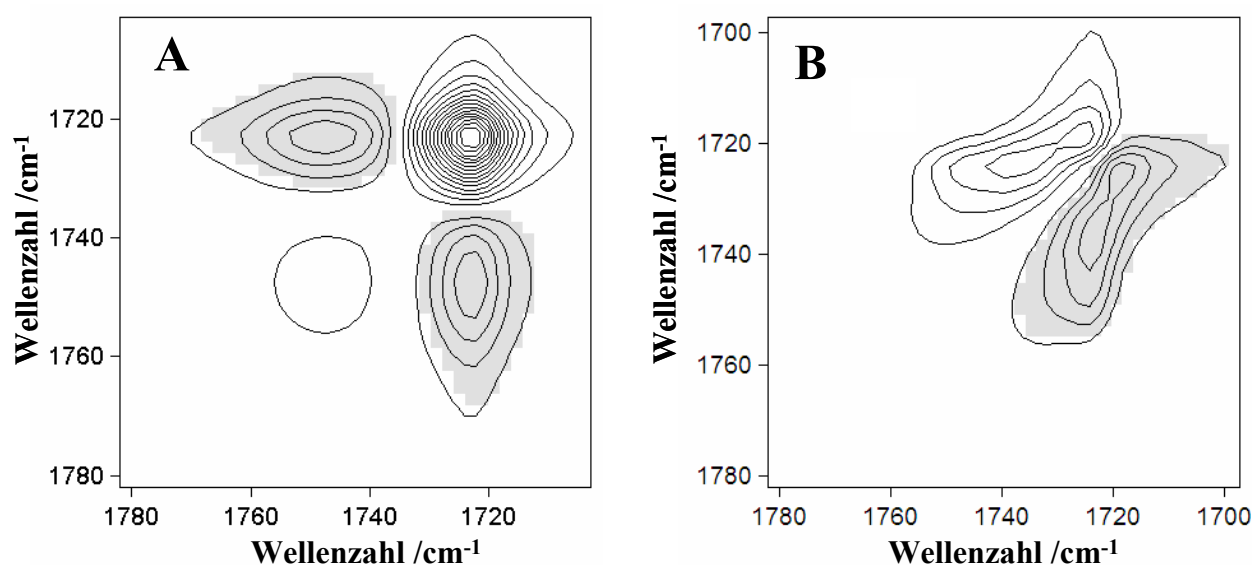


Abbildung 60: Synchrones (A) und asynchrones (B) 2D Korrelationsspektrum der $\nu(\text{C=O})$ Region für das Schmelzverhalten (120-200 °C) von PHB.

Das asynchrone 2D Korrelationsspektrum (Abbildung 60 B) zeigt ein Crosspeakpaar bei (1720,1726) cm^{-1} , das auf zwei stark überlappende kristalline Absorptionsbanden der $\nu(\text{C=O})$ Streckschwingung hinweist. Dabei gehen im Rahmen des Schmelzprozesses die weniger

geordneten kristallinen Bereiche (1726 cm^{-1}) vor den perfekt geordneten kristallinen Domänen (1720 cm^{-1}) in amorphe Regionen über.

Zusammengefasst sind in Tabelle 5 die Bandenzuordnungen und die Reihenfolge der Strukturänderungen für die Rekristallisation und den Schmelzprozess von PHB wiedergegeben.

Tabelle 5: Bandenzuordnungen der $\nu(\text{C=O})$ Streckschwingung während der Rekristallisation und des Schmelzvorganges von PHB

Zuordnung	Rekristallisation (30-120 °C)	Schmelzen (120-200 °C)
gut geordnet kristallin	1718	1720
weniger geordnet kristallin	1724	1726
etwas geordnet amorph	1737	-
vollständig amorph	1747	1747

Um die Informationen über das Bestehen von verschiedenen kristallinen und amorphen Regionen zu bestätigen, wurde die Perturbation-Correlation Moving-Window 2D (PCMW2D) Korrelationsspektroskopie^[62] eingesetzt. Die Abbildungen 61 und 62 veranschaulichen die synchronen PCMW2D Korrelationsspektren (A) und die bei verschiedenen Temperaturen extrahierten Spektren (B) für die Rekristallisation (30-120 °C) und den Schmelzvorgang (120-200 °C) von PHB. Positive und negative Flächen werden durch weiße bzw. graue Farben dargestellt.

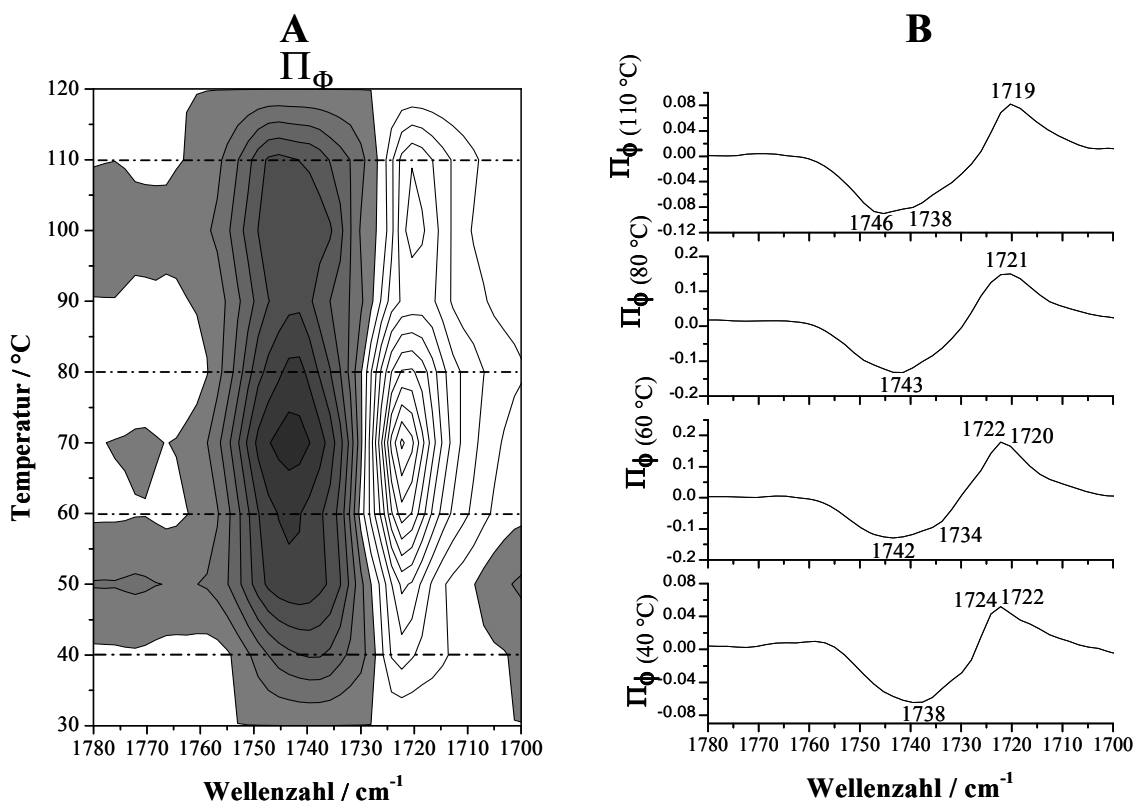


Abbildung 61: Synchrones (A) PCMW2D Spektrum der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Region im Temperaturbereich von 30-120 °C. Bei 40, 60, 80 und 110 °C extrahierte synchrone PCMW2D Spektren (B).

Mittels der extrahierten synchronen PCMW2D Spektren (Abbildung 61 B) bei 40, 60, 80 und 110 °C wird das Bestehen von je zwei kristallinen (1719 und 1724 cm⁻¹) und amorphen (1738 und 1746 cm⁻¹) $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbanden bestätigt. So wird dieses Ergebnis für die Rekristallisation von PHB in Übereinstimmung mit den gewonnenen Informationen aus der 2D Korrelationsspektroskopie unterstützt.

Die Abbildung 62 A zeigt das synchrone PCMW2D Korrelationsspektrum, berechnet aus den FT-IR Spektren für den $\nu(\text{C}=\text{O})$ Wellenzahlbereich des Temperaturintervalls 120-200 °C. Dabei sind in Abbildung 62 B die bei 160, 180 und 190 °C extrahierten synchronen PCMW2D Spektren wiedergegeben.

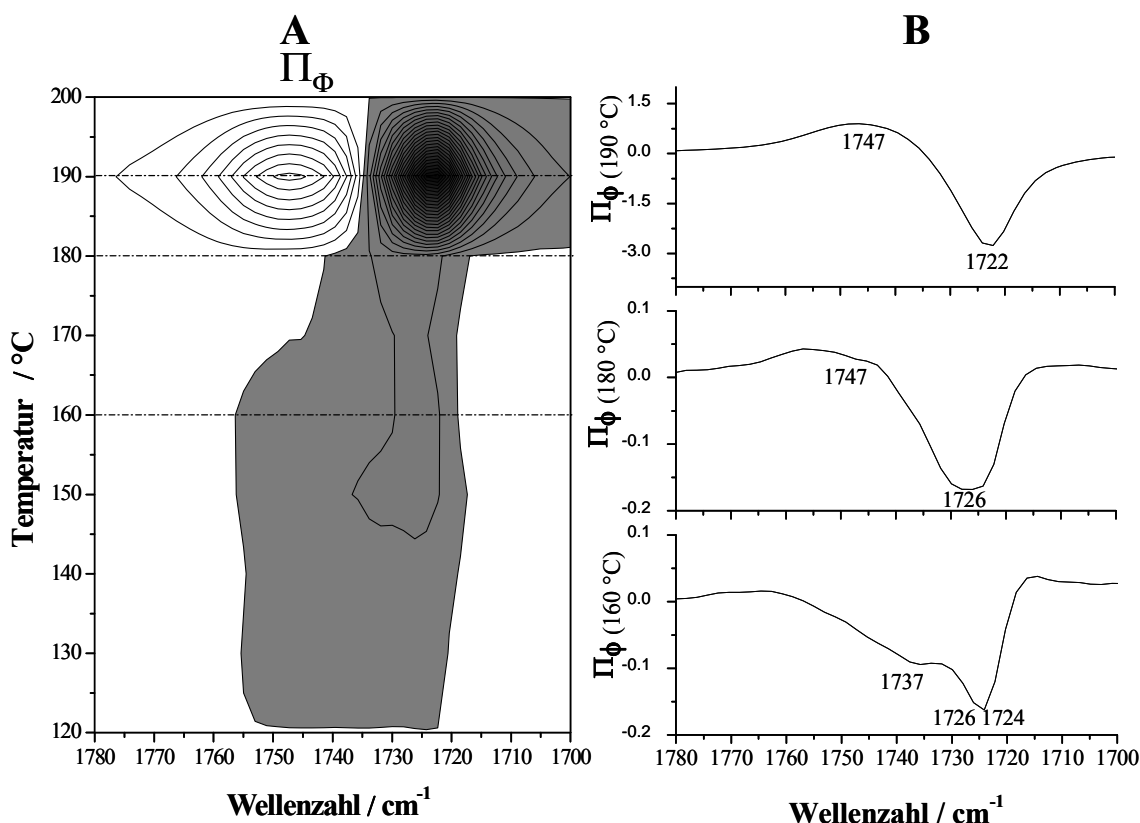


Abbildung 62: Synchrones (A) PCMW2D Spektrum für die $\nu(\text{C=O})$ Region im Temperaturbereich 120-200 $^{\circ}\text{C}$. Bei 160, 180 und 190 $^{\circ}\text{C}$ extrahierte synchrone PCMW2D Spektren (B).

Für den Schmelzprozess von PHB wird anhand des synchronen PCMW2D Spektrums beobachtet, dass mit Beginn des Schmelzvorgangs bei 145 $^{\circ}\text{C}$ die weniger geordneten kristallinen Bereiche (1726 cm^{-1}) verschwinden. Eine Zunahme der vollständig amorphen Bereiche (1747 cm^{-1}) ist erst ab etwa 180 $^{\circ}\text{C}$ nachweisbar. Zudem zeigt das extrahierte synchrone Spektrum bei 190 $^{\circ}\text{C}$, dass erst zum Ende des Schmelzens von PHB die gutgeordneten kristallinen Bereiche bei 1722 cm^{-1} (stark wasserstoffbrückegebunden) in die vollständig amorphen Regionen (1747 cm^{-1}) übergehen. Analog zu den Daten der 2DCOS Analyse werden zwei $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbanden für die kristallinen Bereiche (1722 und 1726 cm^{-1}) gefunden, wohingegen nur eine Bande für den amorphen Bereich (1747 cm^{-1}) nachgewiesen wird.

Schmelzverhalten von getemperten PHB

Zur Herstellung von getempertem PHB wurde ein PHB-Polymerfilm auf einem KBr-Pressling 12 h bei 100 $^{\circ}\text{C}$ gehalten. Anschließend wurde die Probe langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und FT-IR spektroskopisch während des Aufheizvorganges untersucht. Um einen

bestmöglichen Vergleich zwischen PHB und getempertem PHB zu erzielen, wird für das getemperte PHB ebenfalls die $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande ausgewertet. In der nachstehenden Abbildung 63 sind die FT-IR Spektren im Wellenzahlenbereich von $1780\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ in einem Temperaturintervall von $30\text{-}200\text{ °C}$ dargestellt. Ähnlich wie beim unbehandelten PHB finden sich bei der getemperten Probe ebenfalls zwei $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbanden. Die Bande, die dem kristallinen Bereich (1724 cm^{-1}) zugeordnet wird, dominiert bei 30 °C und verschwindet völlig bei 200 °C . Dementsprechend zeigt die breite amorphe Bande, die bei etwa 1740 cm^{-1} ihr Maximum hat, das entgegengesetzte Verhalten. Bei 30 °C ist diese Absorption nur durch eine Schulter repräsentiert und entwickelt sich bei 200 °C zu einer isolierten, breiten Bande.

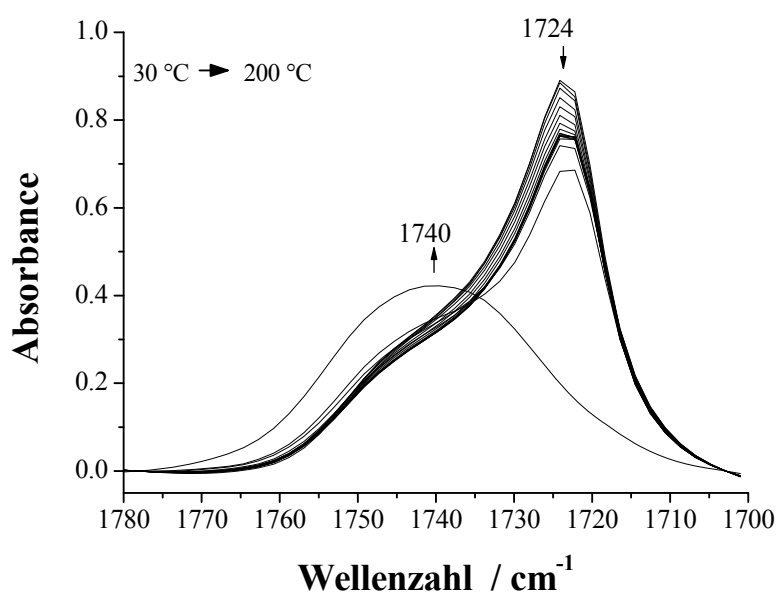


Abbildung 63: Temperaturabhängige FT-IR Spektren der $\nu(\text{C=O})$ Region von getempertem PHB im Temperaturbereich von $30\text{-}200\text{ °C}$

Aus der maximalen spektralen Intensität der kristallinen (1724 cm^{-1}) und amorphen (1740 cm^{-1}) Absorptionsbande als Funktion der Temperatur kann abgeleitet werden, dass keine weitere Rekristallisation bei getempertem PHB stattfindet (Abbildung 64). Für die kristalline Bande bei 1724 cm^{-1} wird eine leichte Intensitätsabnahme im Temperaturbereich von $30\text{-}100\text{ °C}$ beobachtet, bevor diese Bande bei 180 °C drastisch an Intensität verliert und ganz verschwindet. Im Unterschied dazu, zeigt die amorphe Bande bei 1740 cm^{-1} eine fast konstante Intensität bis sie im Schmelzbereich ab 180 °C ihre maximale Intensität erreicht.

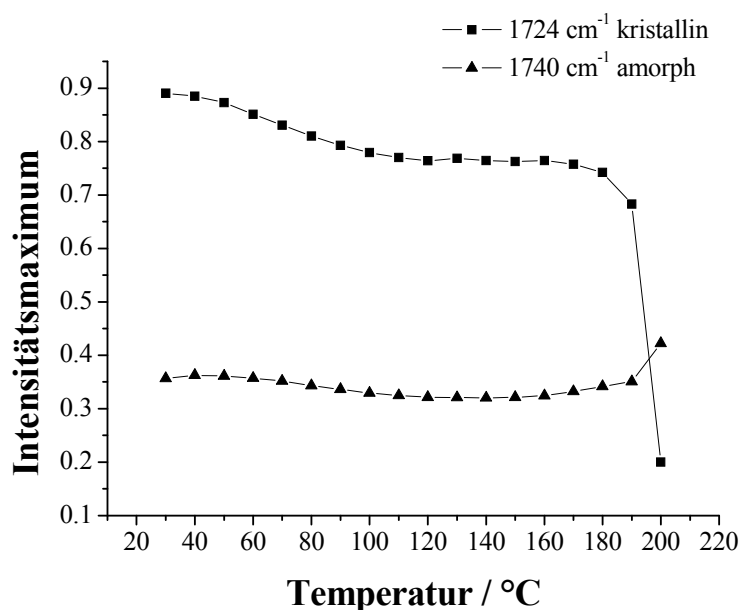


Abbildung 64: Auftragung der Intensitätsmaxima der kristallinen (1724 cm^{-1}) und amorphen (1740 cm^{-1}) $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbanden gegen die Temperatur für getempertes PHB.

In Abbildung 65 sind die FT-IR Spektren bei 30 und 200 °C im Wellenzahlenbereich von $1780\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, mit ihren dazugehörigen zweiten Ableitungen, dargestellt. Anhand der zweiten Ableitung bei 200 °C wird gezeigt, dass die amorphe Bande bei 1740 cm^{-1} aus einer Überlappung zweier Absorptionsbanden bei 1747 und 1735 cm^{-1} besteht.

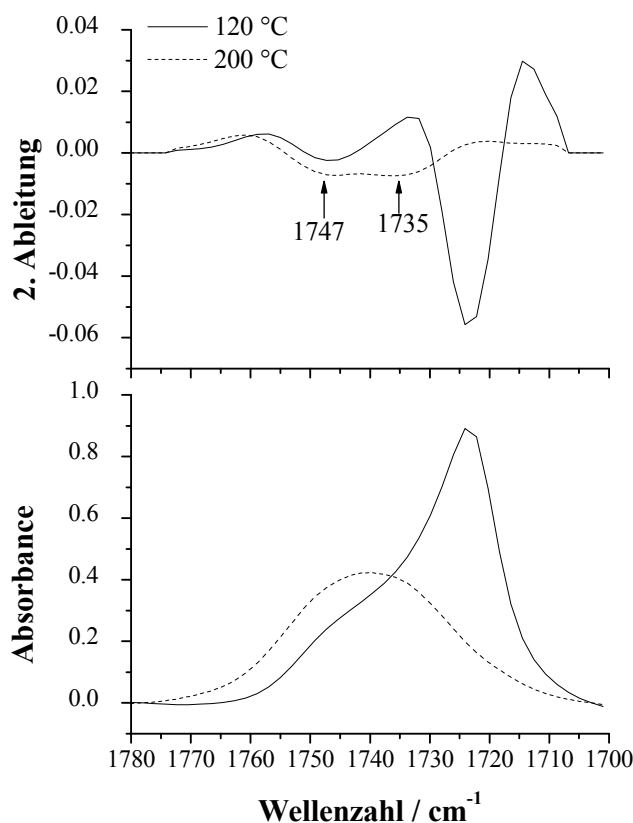


Abbildung 65: FT-IR Spektren der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung von getemperten PHB gemessen bei 30 und 200 °C. (oben: 2. Ableitung, unten: Originalspektren)

Anwendung 2D Korrelationsspektroskopie

Um zusätzliche Informationen zu den Strukturänderungen im Rahmen der temperaturabhängigen spektroskopischen Untersuchungen zu gewinnen, wurde mittels der FT-IR Spektren des 120-200 °C Temperaturbereiches die 2DCOS Analyse entwickelt. In Abbildung 66 ist das synchrone (A) und asynchrone (B) 2D Korrelationsspektrum für getempertes PHB dargestellt. In Analogie zum synchronen 2D Spektrum des unbehandelten PHB (Abbildung 60 A), finden sich auch hier zwei Autopeaks bei 1722 und 1747 cm^{-1} , die zusammen ein Crosspeakpaar bei (1722,1747) cm^{-1} ausbilden. Die negativen Vorzeichen dieser Crosspeaks sind die entgegengesetzten Intensitätsänderungen der kristallinen und amorphen Absorptionsbande zu entnehmen. Das asynchrone 2DCOS Spektrum in Abbildung 66 B liefert zusätzliche Informationen. So löst es zwei Paare von Crosspeaks bei (1722,1726) und (1722,1747) cm^{-1} auf. Basierend auf dem Vorzeichen des Crosspeaks (1722,1726) cm^{-1} ändern sich die weniger geordneten kristallinen Bereiche vor den gut geordneten kristallinen Bereichen. Die kristalline $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande wird also auch hier in zwei Absorptionsbanden aufgelöst. Der zweite Crosspeak bei etwa (1722,1747) cm^{-1} zeigt, dass die

gut geordneten kristallinen Bereiche bei 1722 cm^{-1} schmelzen bevor die vollständig amorphen Domänen (1747 cm^{-1}) entstehen.

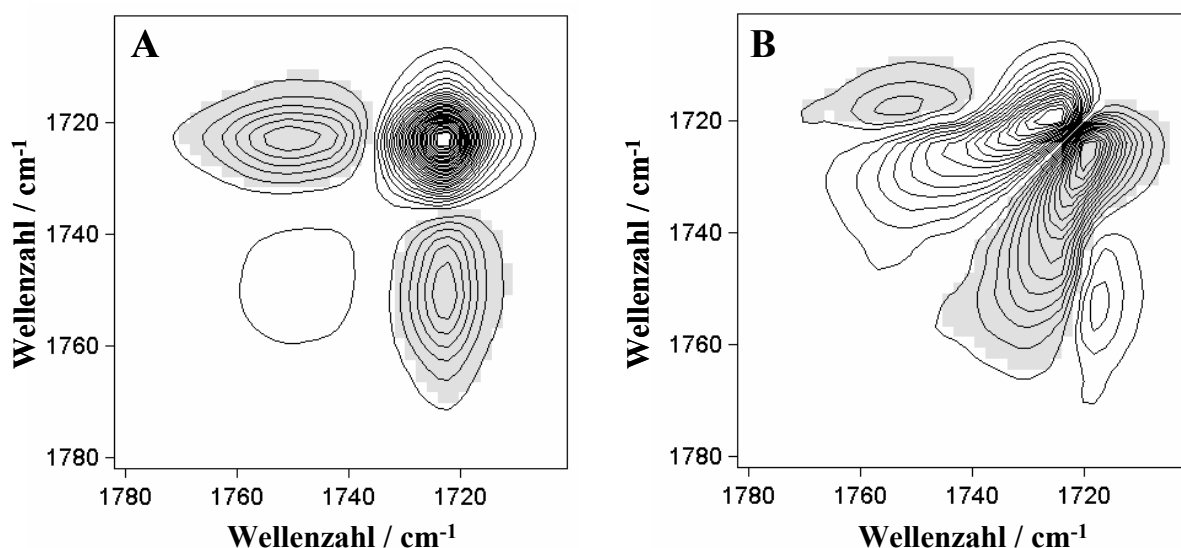


Abbildung 66: Synchrones (A) und asynchrones (B) 2D Korrelationsspektrum für die $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande von getempertem PHB im Temperaturbereich von 120-200 °C.

Zur Unterstützung der erhaltenen 2DCOS Ergebnisse wurde auch hier das synchrone PCMW2D Korrelationsspektrum für getempertes PHB im Temperaturbereich von 120-200 °C berechnet und ist in Abbildung 67 dargestellt.

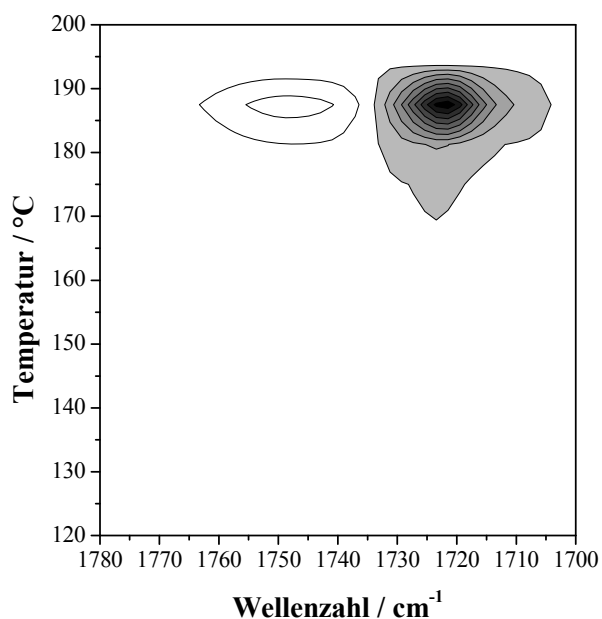


Abbildung 67: Synchrones PCMW2D Korrelationsspektrum der $\nu(\text{C=O})$ Region des getemperten PHB im Temperaturbereich von 120-200 °C.

Der Schmelzprozess von getempertem PHB beginnt bei etwa 170 °C mit der Intensitätsabnahme der Bande bei 1724 cm⁻¹, die für den weniger geordneten kristallinen Zustand charakteristisch ist. Wie auch beim nicht getemperten PHB werden gegen Ende des Schmelzvorganges die gut kristallinen Bereiche (stark wasserstoffbrückengebunden) in den vollständig amorphen Zustand (1747 cm⁻¹) überführt. Dies ist durch das Minimum bei 1722 cm⁻¹ bzw. das Maximum bei 1747 cm⁻¹ bei 190 °C im PCMW2D Spektrum nachweisbar.

Allgemein lässt sich festhalten, dass durch Anwendung der 2DCOS und PCMW2D Korrelationsspektroskopie zusätzliche Informationen zu den Strukturänderungen von getempertem und nicht getempertem PHB gewonnen wurden. Im Unterschied zum getemperten PHB wurde beim unbehandelten eine Rekristallisation im Bereich von 30-120 °C gefunden. Darüber hinaus wurde die Existenz von jeweils zwei kristallinen und zwei amorphen $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbanden nachgewiesen und die Abfolge deren Intensitätsänderungen bestimmt (Tabelle 5). Für das Schmelzverhalten der beiden PHB Polymere erhielt man ähnliche Ergebnisse; dabei finden die hauptsächlichen strukturellen Änderungen nahe dem Schmelzpunkt bei 180 °C statt. Jedoch konnte das Bestehen von zwei kristallinen und nur einer amorphen $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande nachgewiesen werden. Der einzig beobachtbare Unterschied innerhalb des Schmelzvorgangs von getempertem und nicht getempertem PHB wurde mit der PCMW2D Korrelationsspektroskopie entdeckt. So fängt nicht getempertes PHB bereits bei 145 °C an zu schmelzen, wohingegen das getemperte PHB erst ab 170 °C schmilzt.

4.2.2 Schmelzverhalten von PCL und Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie

Bei der FT-IR spektroskopischen Untersuchung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) im Temperaturbereich von 30 bis 72 °C konnten charakteristische Absorptionsbanden gefunden werden. Hier dominieren typische kristalline Absorptionsbanden bei 30 °C, wohingegen die amorphen Absorptionsbanden des PCL in der Schmelze bei 72 °C beobachtet werden. Deutliche spektrale Intensitätsänderungen sind vor allem im Wellenzahlenbereich der $\nu(\text{C=O})$ Region und im Bereich von $1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ zu finden (Abbildung 68).

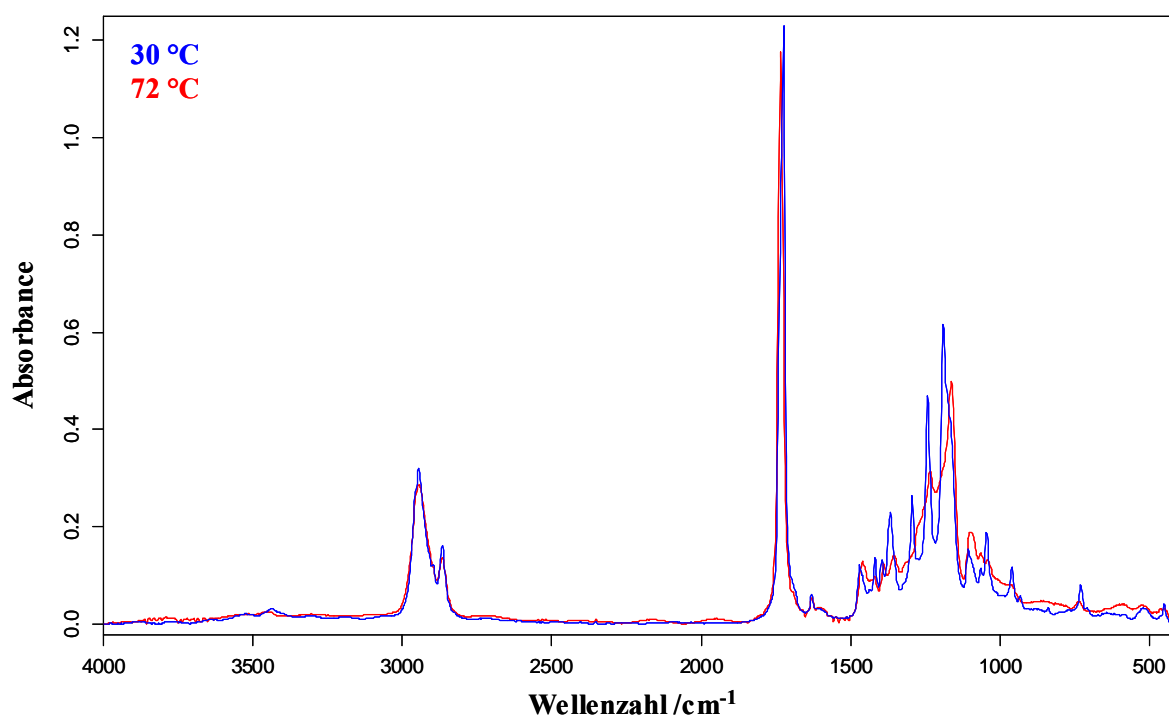


Abbildung 68: FT-IR Spektren von PCL bei 30 °C (blau) und 72 °C (rot)

Zur weiteren Diskussion des Schmelzverhaltens von PCL wird die kristalline und amorphe $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande herangezogen. Die nachstehende Abbildung 69 zeigt die FT-IR Spektren im Wellenzahlenbereich von $1780\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ bei 50 °C und 72 °C. Die dazugehörigen zweiten Ableitungen der FT-IR Spektren sind in der Abbildung 69 oben dargestellt. Anhand der zweiten Ableitungen finden sich mindestens zwei $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbanden. Die Bande bei 1726 cm^{-1} hat eine hohe Intensität bei 50 °C die mit Zunahme der Temperatur abnimmt und bei 72 °C verschwindet. Daher kann diese Absorptionsbande als charakteristisch für den kristallinen Zustand des PCL bezeichnet werden. Die Bande bei 1736 cm^{-1} zeigt im Vergleich eine verhältnismäßig schwächere

Intensität bei 50 °C und dominiert dagegen bei 72 °C. Dementsprechend kann diese Absorptionsbande als spezifisch für die amorphen Bereiche identifiziert werden.

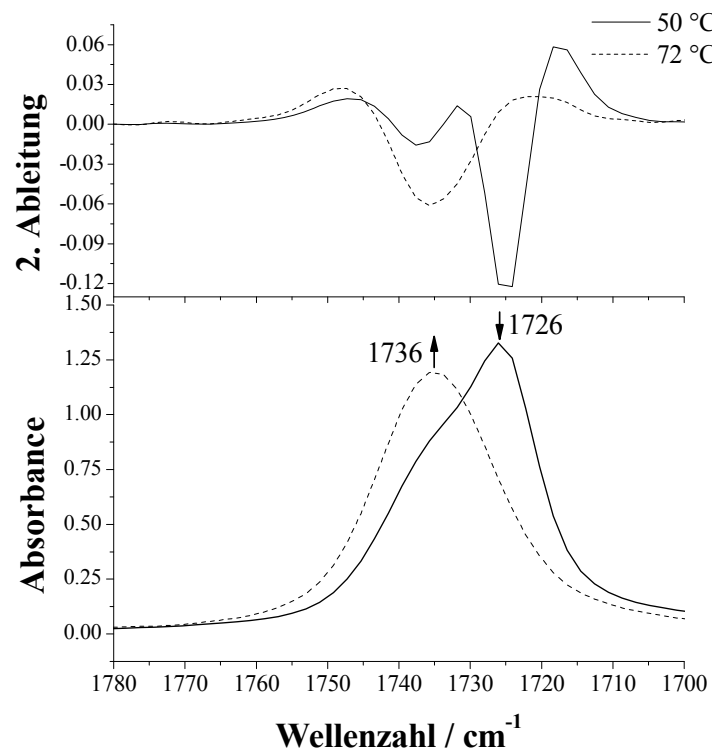


Abbildung 69: FT-IR Spektren der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande von PCL bei 50 °C und 72 °C. (oben: 2. Ableitung, unten: Originalspektren)

Zur weiteren Untersuchung des Schmelzprozesses von PCL sind in der folgenden Abbildung die maximalen Intensitäten der spezifischen kristallinen (1726 cm^{-1}) und amorphen (1736 cm^{-1}) Banden als Funktion der Temperatur dargestellt. Für die kristalline Bande bei 1726 cm^{-1} wird nur eine geringe Intensitätsabnahme zwischen 50 und 64 °C beobachtet, bevor diese Bande über Temperaturen von 64 °C hinaus vollständig verschwindet. Die amorphe Absorptionsbande bei 1736 cm^{-1} zeigt dabei im Zuge dieser Temperaturerhöhung das entgegengesetzte Verhalten.

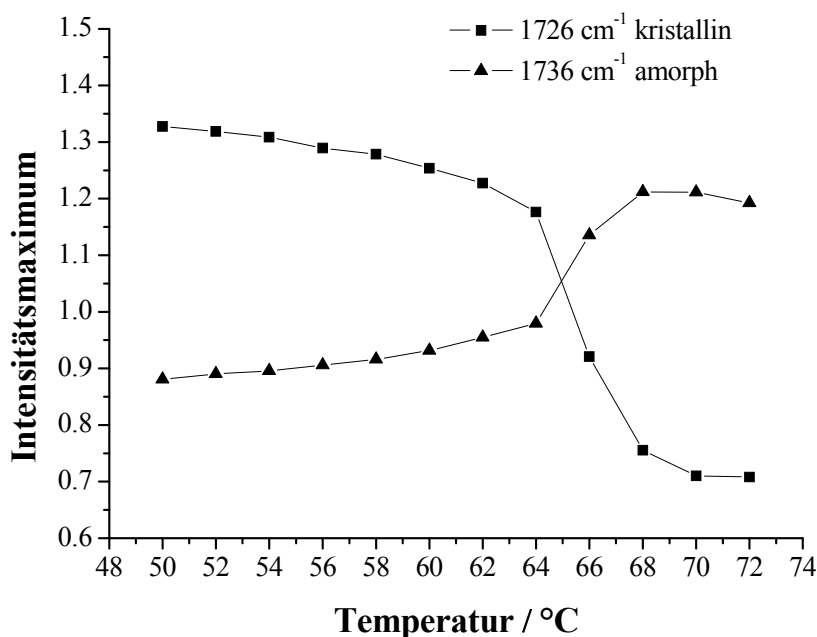


Abbildung 70: Auftragung der Peakintensität der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbanden von PCL als Funktion der Temperatur. ($\nu(\text{C}=\text{O})$ kristallin: 1726 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ amorph: 1736 cm^{-1})

Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie (2DCOS)

Um detailliertere Informationen über die strukturellen Änderungen während des Schmelzvorgangs von PCL zu bekommen, wurde eine 2DCOS Analyse für die FT-IR Spektren im Temperaturbereich von 50-72 °C durchgeführt. Abbildung 71 zeigt das synchrone (A) und asynchrone (B) 2DCOS Spektrum im Wellenzahlbereich von 1780-1700 cm^{-1} . Dabei sind, wie schon bekannt, die positiven Peaks weiß und die negativen grau eingefärbt. Im synchronen 2D Korrelationsspektrum (Abbildung 71 A) werden zwei Autopeaks bei (1724,1724) und (1737,1737) cm^{-1} mit zwei gemeinsamen Crosspeaks bei (1724,1737) cm^{-1} detektiert. Diese charakterisieren die gegenläufigen spektralen Änderungen der kristallinen und amorphen $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbanden. Im entsprechenden asynchronen 2DCOS Spektrum wird ein Crosspeak bei etwa (1724,1737) cm^{-1} entwickelt, der, basierend auf der Regel von Noda^[58-60], sein Vorzeichen ändert. Dieser Peak gibt an, dass sich die amorphen (1737 cm^{-1}) vor den kristallinen (1724 cm^{-1}) Bereichen ändern. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich im Allgemeinen während des Schmelzvorgangs von teilkristallinen Polymeren die kristallinen Bereiche vor den amorphen ändern.^[73-75]

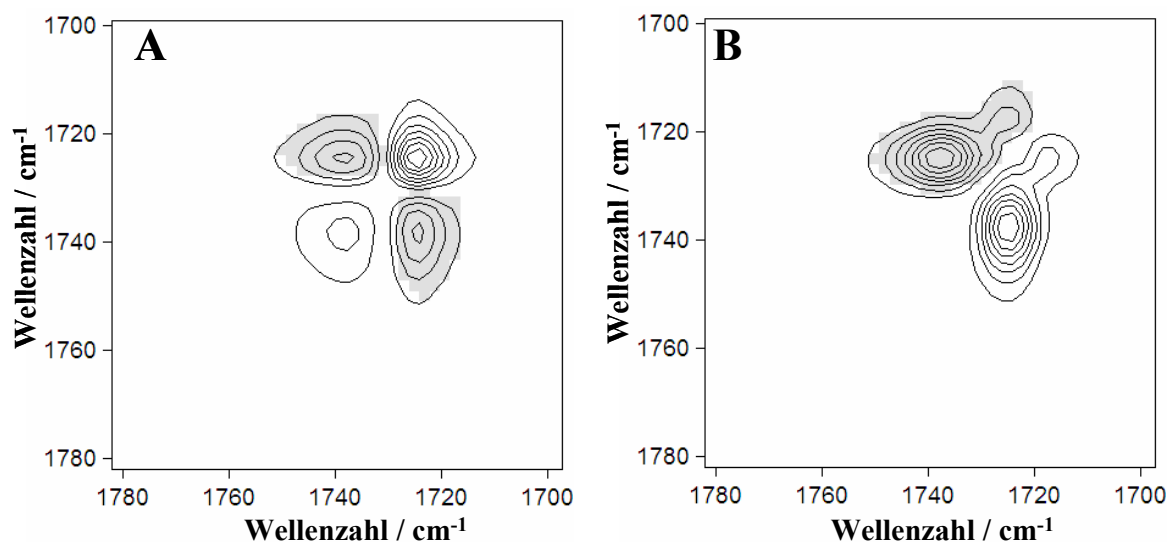


Abbildung 71: Synchrones (A) und asynchrones (B) 2D Korrelationsspektrum im Bereich der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung für den Schmelzprozess (50-72 °C) von PCL.

Zur weiteren Diskussion des Schmelzverhaltens von PCL wurde auch die PCMW2D Korrelationsspektroskopie angewendet. Das synchrone (A) PCMW2D Spektrum ist in Abbildung 72 mit den dazugehörigen extrahierten Spektren bei 56, 60 und 66 °C dargestellt.

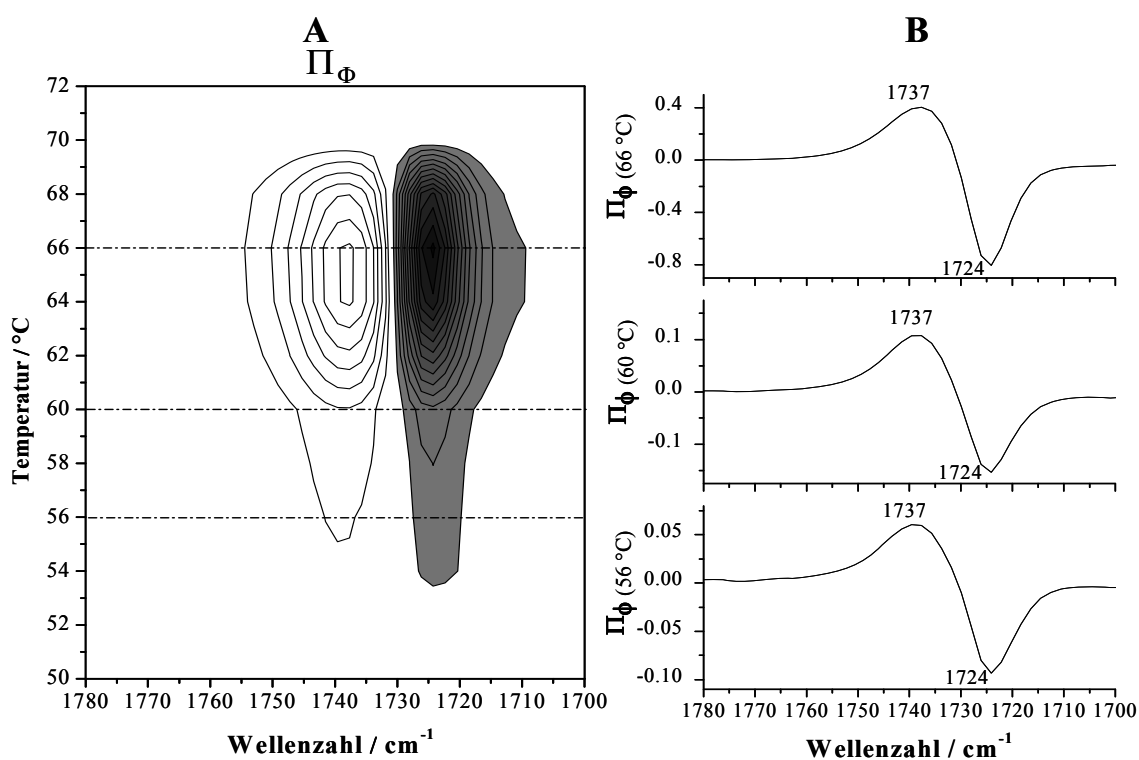


Abbildung 72: Synchrones (A) PCMW2D Spektrum der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Region im Temperaturbereich von 50-72 °C. Bei 56, 60 und 66 °C extrahierte synchrone PCMW2D Spektren (B).

Analog zur 2DCOS Analyse sind auch hier die weißen Peaks positiv und die grau-schattierten negativ. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der 2DCOS Untersuchung tritt ebenfalls eine Intensitätsänderung der amorphen Bande bei 1737 cm^{-1} ($65\text{ }^{\circ}\text{C}$) vor der kristallinen Bande (1724 cm^{-1}) ($66\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf. Darüber hinaus werden anhand der extrahierten synchronen PCMW2D Spektren nur eine kristalline und eine amorphe $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande nachgewiesen.

Eine mögliche Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten der umgekehrten strukturellen Änderungen der amorphen und kristallinen Bereiche, könnte damit zusammenhängen, dass noch kleine, leicht geordnete Bereiche im amorphen Zustand existieren, die vor den kristallinen Bereichen schmelzen.

4.2.3 Schmelzverhalten eines PHB/PCL Blends und Anwendung der 2D

Korrelationsspektroskopie

Für die temperaturabhängige FT-IR spektroskopische Untersuchung wurde ein Polymerblend von PHB/PCL ($M_n(\text{PCL})=80000$ g/mol) mit einer Zusammensetzung von 50:50 wt.% hergestellt. Basierend auf den Informationen aus den vorangegangenen, temperaturabhängigen Ergebnissen der PHB und PCL Homopolymere, werden in diesem Abschnitt die strukturellen Änderungen eines PHB/PCL Blends und die mögliche Wechselwirkung der Polymerkomponenten im Zuge der Temperaturerhöhung diskutiert. Im Mittelpunkt steht dabei, durch Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie die Existenz und das Verhalten verschiedener kristalliner und amorpher Bereiche in dem PHB/PCL Blend während der Temperaturerhöhung zu erforschen. Das Blend wurde in einem Temperaturbereich von 30-200 °C untersucht. Dabei sind die spektralen Intensitätsänderungen in Abhängigkeit der Temperatur für die Wellenzahlregion von 4000-400 cm^{-1} in Abbildung 73 wiedergegeben.

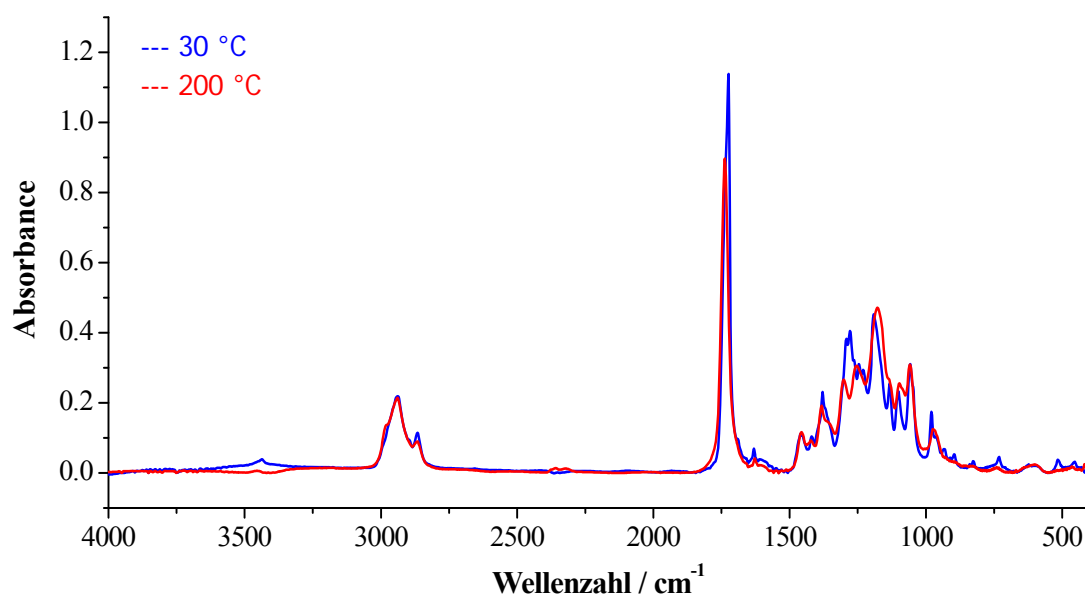


Abbildung 73: FT-IR Spektren eines PHB/PCL (50/50 wt.%) Polymerblends bei 30 °C (blau) und 200 °C (rot)

Wie auch für die Diskussionen der PHB und PCL Homopolymere wird zur weiteren Analyse die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande im Wellenzahlenbereich 1780-1700 cm^{-1} ausgewertet. Die nachstehende Abbildung zeigt die FT-IR Spektren des PHB/PCL (50/50 wt.%) Blends bei 30 und 200 °C, mit den dazugehörigen zweiten Ableitungen im oberen Teil der Abbildung 74. Auch hier können zwei Absorptionsbanden im $\nu(\text{C}=\text{O})$ Bereich differenziert werden. Die

Bande bei 1724 cm^{-1} ist charakteristisch für die kristallinen Regionen des PHB/PCL Blends, da diese bei 30 °C die höchste Intensität aufweist und mit zunehmender Temperatur verschwindet. Mittels der zweiten Ableitung wird im 30 °C Spektrum eine weitere Absorptionsbande bei 1737 cm^{-1} erkannt, die im Originalspektrum nur eine Schulter zeigt. Die Intensität dieser Bande steigt mit der Temperatur an und erreicht in der Schmelze als einzige Absorptionsbande in diesem Wellenzahlbereich ihre größte Intensität. Sie kann daher den amorphen Bereichen des PHB/PCL Blends zugeordnet werden.

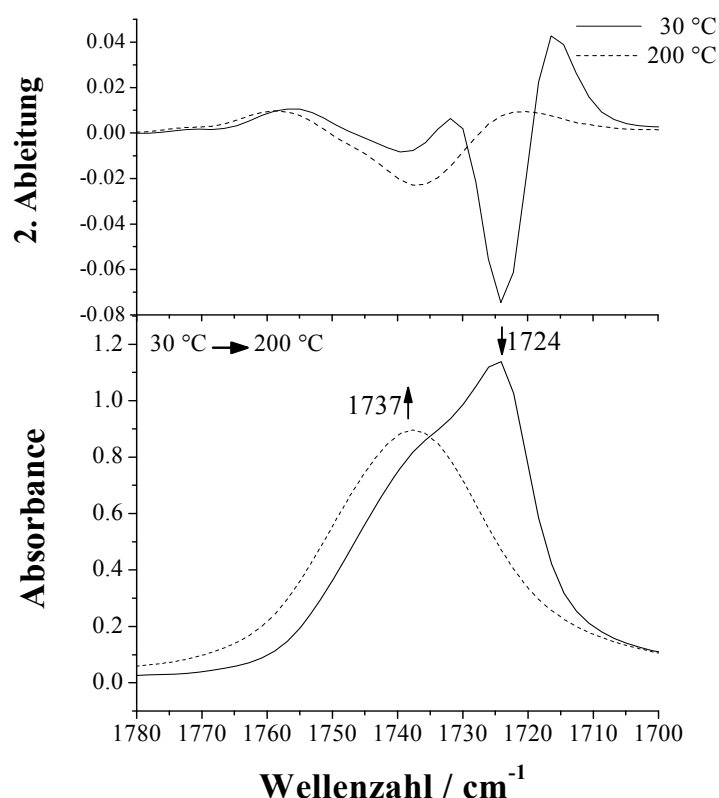


Abbildung 74: FT-IR Spektren der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbande eines PHB/PCL (50/50 wt.%) Blends bei 30 und 200 °C (oben: 2. Ableitung, unten: Originalspektren).

In Abbildung 75 sind die Absorptionsmaxima der kristallinen (1724 cm^{-1}) und amorphen (1737 cm^{-1}) Bande des $\nu(\text{C}=\text{O})$ Bereiches als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen bis etwa 60 °C verhält sich die Intensität der kristallinen Absorptionsbande bei 1724 cm^{-1} konstant und fällt dann deutlich zwischen 60 und 70 °C ab. Dieses Verhalten ist eine Folge des Schmelzvorgangs von PCL. Im Temperaturbereich von 70 - 120 °C ist eine leichte Intensitätserhöhung der kristallinen Bande zu beobachten, die im Wesentlichen auf eine Rekristallisation des PHB zurückzuführen ist. Zwischen 120 und

180 °C verringert sich die Intensität der kristallinen Bande nur leicht, verschwindet aber vollständig beim Schmelzprozess des PHB oberhalb einer Temperatur von 190 °C. Im Vergleich zur kristallinen Bande zeigt die amorphe Absorptionsbande bei 1737 cm⁻¹ das entgegengesetzte Verhalten während des Aufheizens des PHB/PCL Blends.

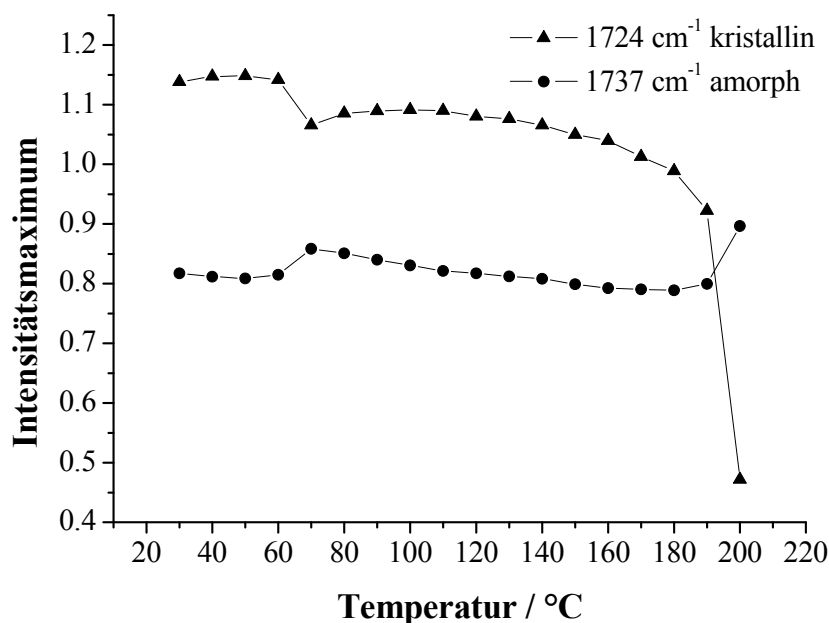


Abbildung 75: Auftragung der Peakintensität der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Absorptionsbanden des PHB/PCL (50/50 wt.%) Blends als Funktion der Temperatur ($\nu(\text{C}=\text{O})$ kristallin: 1724 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{O})$ amorph: 1737 cm⁻¹).

Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung des Schmelzverhaltens der PHB/PCL Polymermischung wird die PCMW2D Korrelationsspektroskopie für den Temperaturbereich von 30-200 °C angewendet. So wird versucht die strukturellen Änderungen und das Bestehen unterschiedlich kristalliner und amorpher Bereiche des PHB/PCL Blend im Rahmen des Aufheizens nachzuweisen. Die Abbildung 76 zeigt das synchrone (A) PCMW2D Korrelationsspektrum im Temperaturbereich 30-200 °C mit den dazugehörigen, bei 60, 90 und 180 °C extrahierten Spektren (B). Zu Beginn wird eine Abnahme der Absorptionsbande bei 1724 cm⁻¹ beobachtet, die charakteristisch für die kristallinen Regionen des PCL ist. Dabei kann anhand des Crosspeaks herausgefunden werden, dass das Minimum bei 62 °C erreicht ist und somit die kristalline Phase des PCL geschmolzen ist. Zudem ist bei der gleichen Temperatur ein Maximum eines weiteren Crosspeaks bei 1736 cm⁻¹ zu finden, der dem amorphen Zustand des PCL entspricht. Das bei 60 °C extrahierte synchrone Spektrum (Abbildung 76 B) unterstützt

dabei diese Aussage zu den strukturellen Änderungen, die innerhalb des Schmelzprozesses von PCL auftreten. Zwischen 70-120 °C findet die Rekristallisation des PHB statt. Das Auftreten der gut geordneten, kristallinen $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande bei 1721 cm^{-1} kann auf dieses Phänomen zurückgeführt werden. Darüber hinaus ist mit Hilfe der Abbildung 76 B in diesem Temperaturbereich eine Verschiebung der amorphen Bande bei 1736 bis 1740 cm^{-1} nachweisbar. Der Schmelzprozess von PHB beginnt bei etwa 120 °C mit der Intensitätsabnahme der wenig geordneten, kristallinen Bande (schwach wasserstoffbrücken-gebunden) bei 1726 cm^{-1} . Eine Zunahme der amorphen Bereiche (1747 cm^{-1}) wird aber erst bei 170 °C gefunden. Das extrahierte synchrone Spektrum in Abbildung 76 B (oben) belegt, dass die gut geordneten kristallinen Bereiche (1722 cm^{-1}) von PHB erst bei 180 °C schmelzen bevor die vollständig amorphen Regionen (1747 cm^{-1}) entstehen.

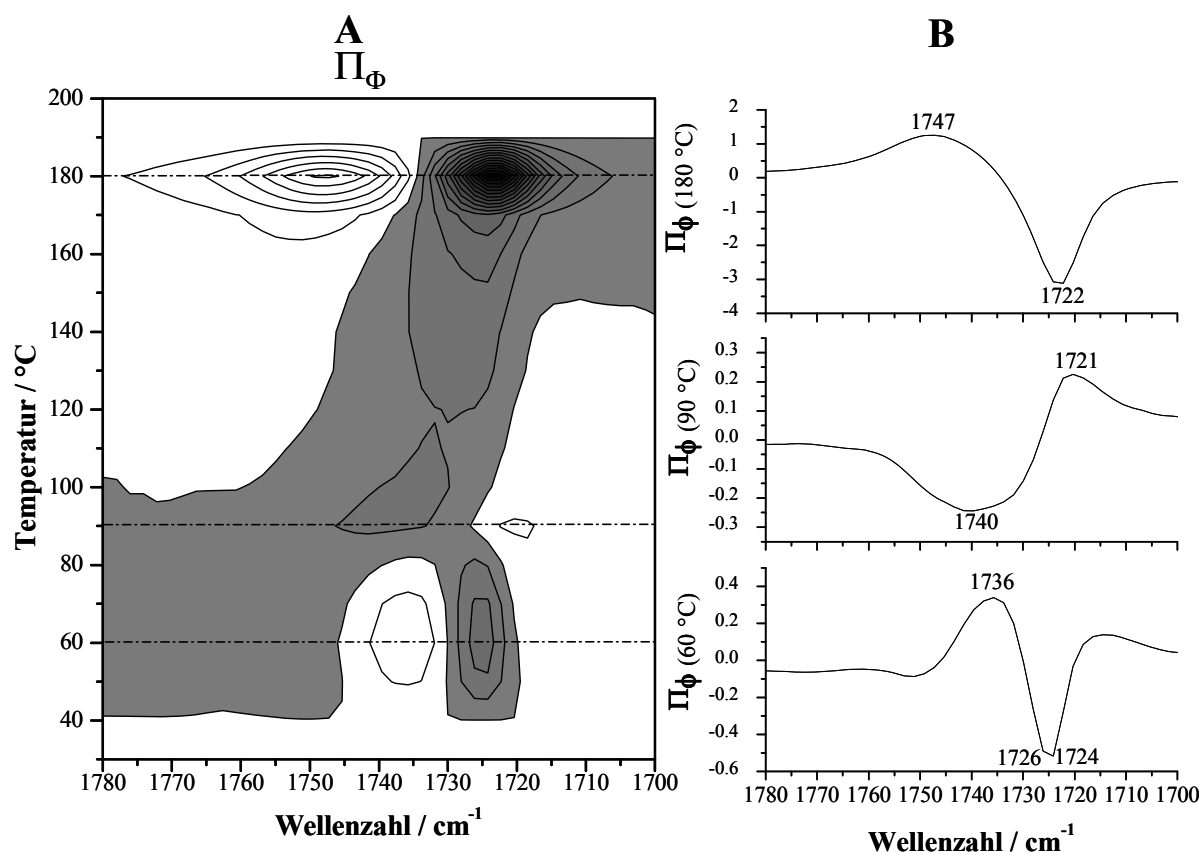


Abbildung 76: Synchrones (A) PCMW2D Korrelationsspektrum der $\nu(\text{C=O})$ Region im Temperaturbereich von 30-200 °C. Bei 60, 90 und 180 °C extrahierte synchrone PCMW2D Spektren (B).

Auf Grundlage der aus der PCMW2D Korrelationsspektroskopie abgeleiteten Daten wird für eine detailliertere Analyse der Temperaturbereich von 30-200 °C in Untergruppen (30-70 °C, 70-120 °C und 120-200 °C) eingeteilt und die allgemeine 2D Korrelationsspektroskopie angewendet. Die Abbildungen 77-79 zeigen die berechneten asynchronen 2D Korrelationsspektren basierend auf den strukturellen Änderungen für die drei Temperaturbereiche. Die entsprechenden synchronen 2DCOS Spektren werden in der folgenden Diskussion nicht dargestellt, sondern nur kurz im Text erläutert. Der Temperaturbereich von 30-70 °C spiegelt im Wesentlichen den Schmelzprozess von PCL wider, der im geringen Maße durch die Rekristallisation von PHB überlagert wird. Das synchrone 2DCOS Spektrum zeigt in diesem Temperaturbereich spektrale Änderungen von zwei Banden bei 1726 und 1737 cm^{-1} , die durch die Anwesenheit von zwei Autopeaks bestätigt werden. Das entsprechende negative Crosspeakpaar bei (1726,1737) cm^{-1} reflektiert die entgegengesetzte spektrale Intensitätsänderung der kristallinen (1726 cm^{-1}) und amorphen (1737 cm^{-1}) Absorptionsbanden.

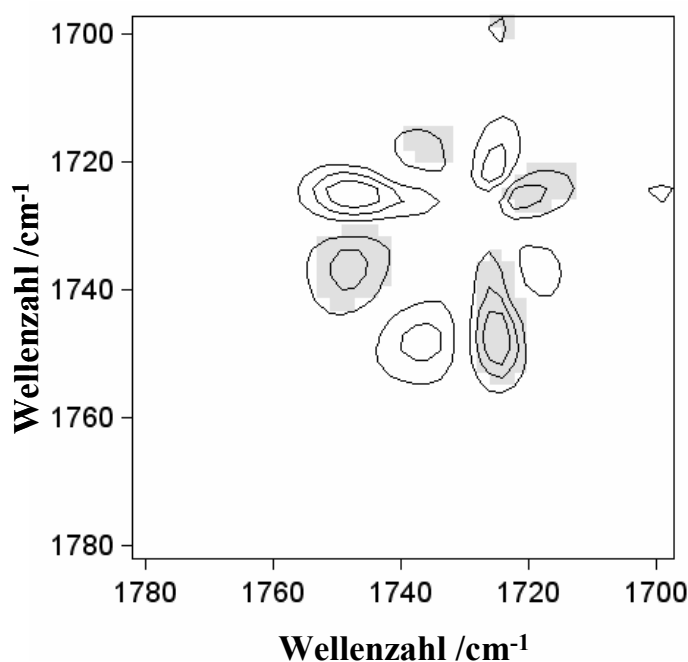


Abbildung 77: Asynchrones 2D Korrelationsspektrum der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung eines PHB/PCL (50/50 wt.%) Blends im Temperaturintervall 30-70 °C

Im asynchronen 2DCOS Spektrum (Abbildung 77) werden vier Crosspeaks bei (1720,1726), (1718,1737), (1724,1747) und (1737,1747) cm^{-1} detektiert. Der Crosspeak bei (1720,1726) cm^{-1} weist auf die Strukturänderungen von zwei kristallinen Bereichen des PHB hin. Dabei

werden während der Temperaturerhöhung die weniger geordneten, kristallinen Bereiche bei 1726 cm^{-1} als Folge der Rekristallisation in einen besser geordneten kristallinen Zustand überführt. Der Crosspeak bei $(1718, 1737)\text{ cm}^{-1}$ weist darauf hin, dass die geordneten amorphen Bereiche sich vor den gut geordneten kristallinen Regionen ändern. Das Auftreten des Crosspeaks $(1724, 1747)\text{ cm}^{-1}$ gibt an, dass die vollständig amorphen Bereiche (1747 cm^{-1}) von PHB rekristallisieren, bevor die kristallinen Bereiche (1724 cm^{-1}) des PCL zu schmelzen anfangen. Außerdem beweist der Crosspeak bei $(1737, 1747)\text{ cm}^{-1}$, dass die geordneten amorphen (1737 cm^{-1}) Regionen des PHB vor den vollständig amorphen Domänen rekristallisieren.

Im Temperaturbereich von $70\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird in erster Linie die Rekristallisation von PHB beobachtet. So zeigt das synchrone 2DCOS Spektrum zwei Autopeaks, die bei 1720 und 1737 cm^{-1} auftreten. Diese bilden aufgrund der entgegengesetzten Intensitätsänderungen der kristallinen und amorphen Absorptionsbande einen gemeinsamen negativen Crosspeak bei $(1720, 1737)\text{ cm}^{-1}$.

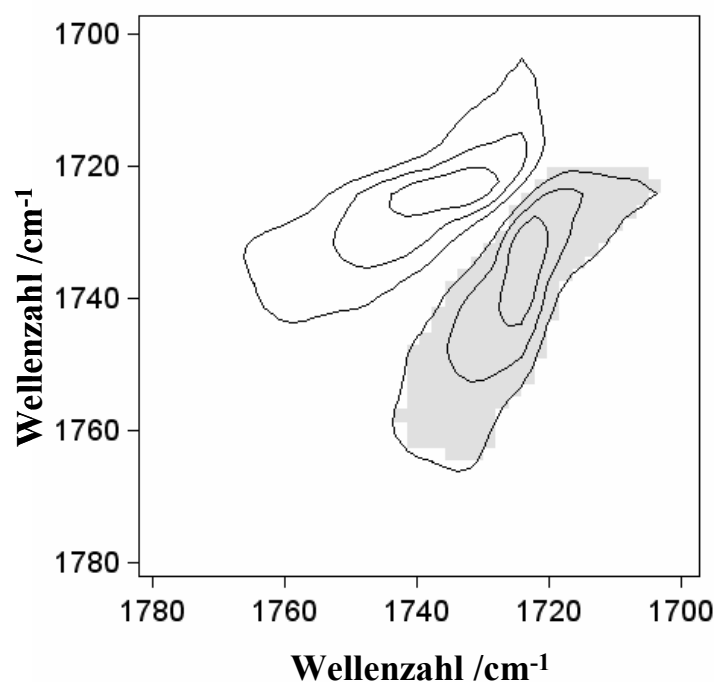


Abbildung 78: Asynchrones 2D Korrelationsspektrum der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung des PHB/PCL (50/50 wt.%) Blends im Temperaturintervall $70\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Im entsprechenden asynchronen 2DCOS Spektrum (Abbildung 78) wird nur ein Crosspeak bei $(1724, 1737) \text{ cm}^{-1}$ entwickelt und gibt an, dass im PHB/PCL Blend die etwas geordneten amorphen Bereiche des PHB vor den weniger geordneten kristallinen Bereichen rekristallisieren.

Für das Schmelzverhalten von PHB im Blend werden im synchronen 2D Korrelationsspektrum zwei Autopeaks bei 1724 und 1747 cm^{-1} beobachtet, die einen gemeinsamen negativen Crosspeak bei $(1724, 1747) \text{ cm}^{-1}$ entwickeln.

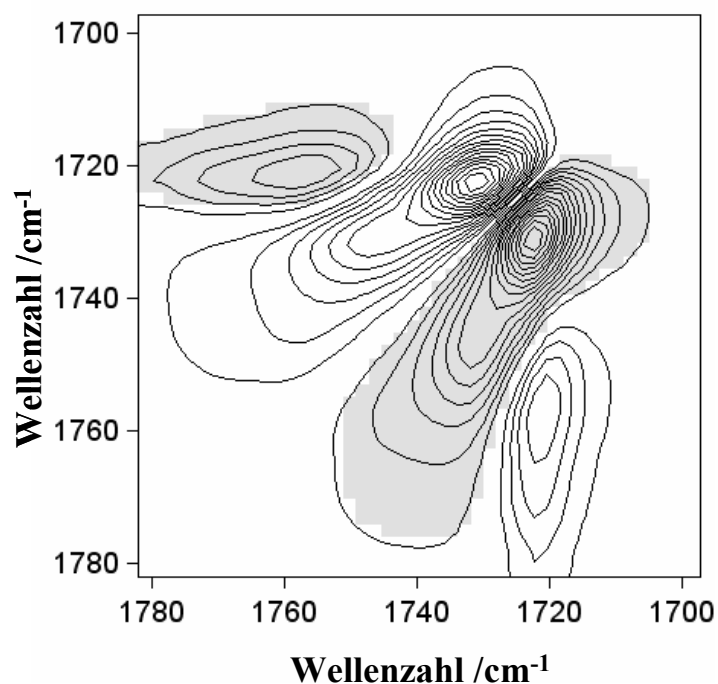


Abbildung 79: Asynchrones 2D Korrelationsspektrum der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung des PHB/PCL (50/50 wt.%) Blends im Temperaturintervall $120\text{-}200^\circ\text{C}$.

Im asynchronen 2D Spektrum werden zwei Crosspeaks ausgebildet, wobei der Crosspeak bei $(1722, 1729) \text{ cm}^{-1}$ beweist, dass im Zuge der Temperaturerhöhung die weniger geordneten kristallinen (1729 cm^{-1}) Bereiche vor den gut geordneten (1722 cm^{-1}) schmelzen. Der zweite Crosspeak bei $(1722, 1753) \text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für die Umwandlung der gut geordneten kristallinen Bereiche des PHB in die vollständig amorphen (1753 cm^{-1}) Regionen.

4.2.4 Kristallisationsverhalten von

Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) (P(HB-co-HV)) Copolymeren

Im Folgenden wird das Kristallisationsverhalten verschieden zusammengesetzter P(HB-co-HV) Copolymere diskutiert. Diese wurden während Aufheiz- und Abkühlvorgängen temperaturabhängig FT-IR spektroskopisch Bereich von 30-200 °C untersucht. Zur Analyse standen Copolymere des P(HB-co-HV) mit den prozentualen Anteilen der PHV Komponente von 11,6; 27,7 und 58,4 mol%, zur Verfügung. Die FT-IR Spektren der P(HB-co-HV) Copolymere sehen dem Spektrum des PHB Homopolymers sehr ähnlich (Abbildung 80). Dabei unterscheiden sich die FT-IR Spektren nur in der spektralen Intensität spezifischer “kristalliner“ und “amorpher“ Absorptionsbanden.

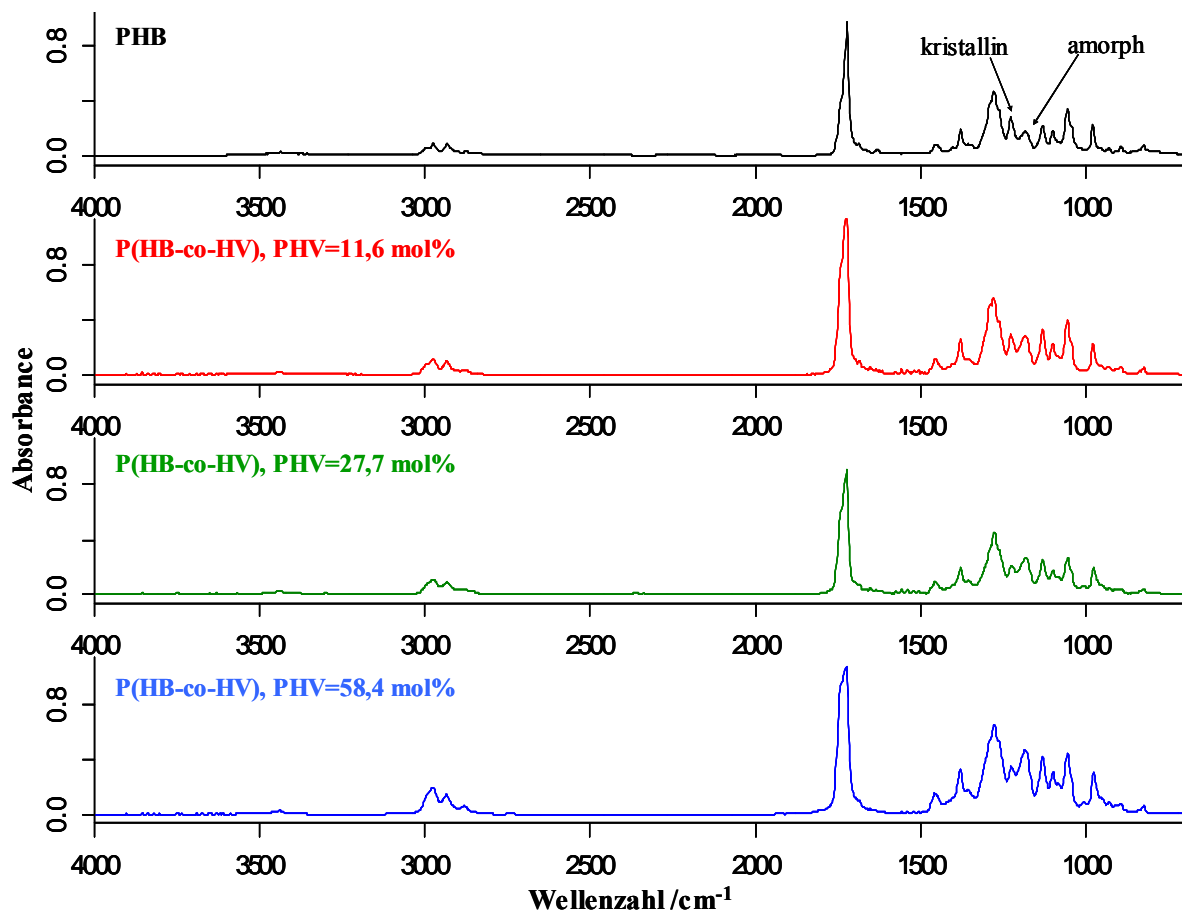


Abbildung 80: FT-IR Spektren von PHB und P(HB-co-HV) Copolymeren (PHV=11,6; 27,7 und 58,4 mol%)

Die geringere Kristallinität der P(HB-co-HV) Copolymere im Vergleich zum PHB Homopolymer wird durch die geringere Intensität der kristallinen Absorptionsbanden

verdeutlicht. Zudem wird auch eine Reduzierung des Ordnungszustandes der P(HB-*co*-HV) Copolymere mit Zunahme des PHV-Anteils beobachtet. Dieses spiegelt sich in der Erniedrigung der spektralen Intensitäten der kristallinen (1229 cm^{-1}) bzw. Erhöhung der amorphen (1183 cm^{-1}) Absorptionsbanden wider. Die kristalline Bande bei 1229 cm^{-1} ist auf eine Gerüstschwingung der 2_1 Helix zurückzuführen, wohingegen die amorphe Bande bei 1183 cm^{-1} die C-O-C Streckschwingung beschreibt.^[76] Des Weiteren kann anhand von Abbildung 80 in der $\nu(\text{C=O})$ Region ($1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) eine Zunahme der Bandenbreite bei etwa 1740 cm^{-1} mit steigendem PHV Anteil beobachtet werden. Dieses Ergebnis unterstützt die Tatsache, dass die Kristallinität in der Reihenfolge PHB bis P(HB-*co*-HV) (11,6 mol%), (27,7 mol%) und (58,4 mol%) abnimmt.

Zur weiteren Analyse des Kristallisationsverhaltens der verschiedenen P(HB-*co*-HV) Copolymere wird die $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande herangezogen. Analog zum PHB Homopolymer wird die Absorptionsbande bei 1724 cm^{-1} dem kristallinen Bereich der P(HB-*co*-HV) Copolymere zugeordnet und die Bande bei 1740 cm^{-1} den amorphen Domänen. Die nachstehende Abbildung zeigt die temperaturabhängigen FT-IR Spektren der Copolymere in einem Temperaturbereich von 30-200 °C.

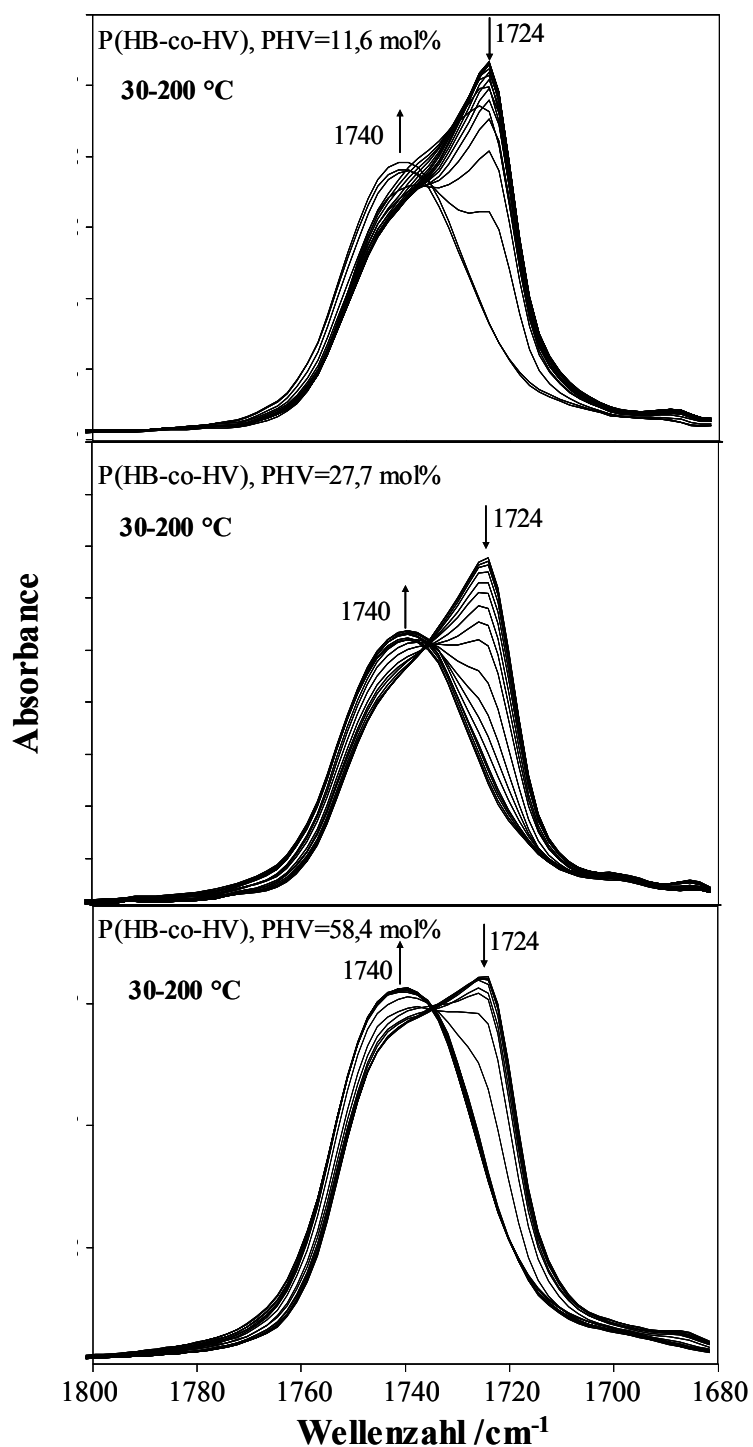


Abbildung 81: FT-IR Spektren der P(HB-co-HV) Copolymere mit PHV= 11,6 mol% (oben), 27,7 mol% (Mitte) und 58,4 mol% (unten) im Temperaturbereich von 30-200 °C

Um nun eine genauere Aussage über die Kristallinität im Verlauf der Aufheiz- und Abkühlvorgänge der verschiedenen P(HB-co-HV) Copolymere zu treffen, wird ein Kristallinitätsindex als Messgröße eingeführt. Dabei wird zur Ermittlung dieses

Kristallinitätsindexes die $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande verwendet und für jede Temperatur deren kristalline Teilfläche durch die Teilfläche der amorphen Bande geteilt (Abbildung 82).

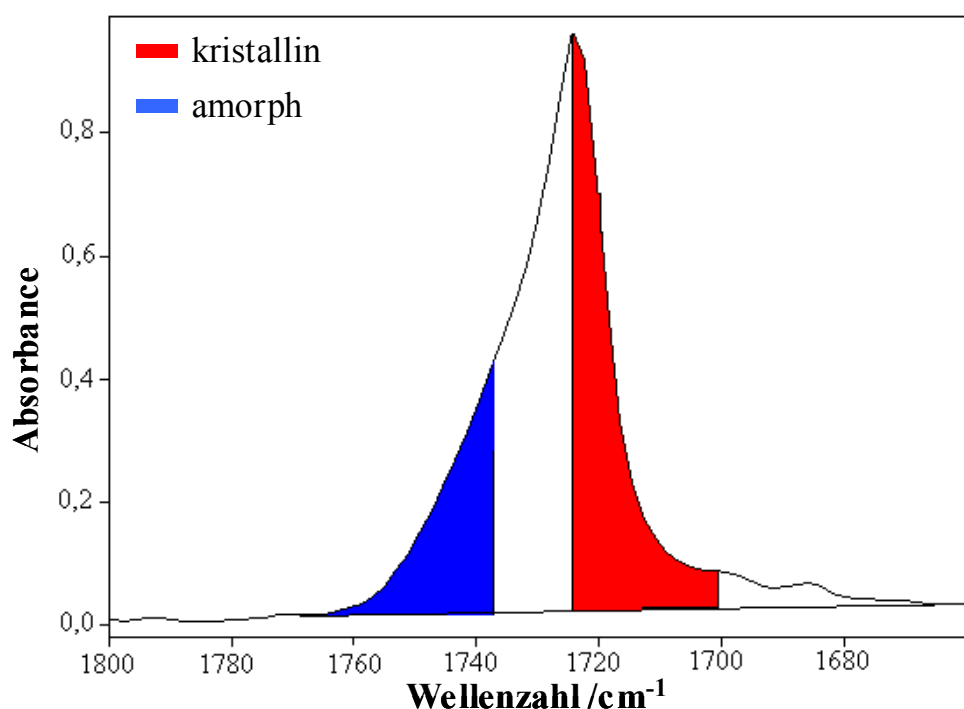


Abbildung 82: Integrationsflächen der kristallinen und amorphen $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande

Die nachstehende Tabelle verschafft einen Überblick über die Integrationsparameter der entsprechenden Flächen der einzelnen P(HB-co-HV) Copolymere.

Tabelle 6: Integrationsparameter der kristallinen und amorphen $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande für das PHB Homopolymer und die P(HB-co-HV) Copolymere

Absorptionsbande	Integrationsbereich /cm ⁻¹	Basislinienpunkte /cm ⁻¹
Kristalline $\nu(\text{C=O})$ Bande	1724-1700	1775-1650
Amorphe $\nu(\text{C=O})$ Bande	1765-1737	1775-1650

In Abbildung 83 A-D sind für das nicht getemperte PHB Homopolymer und die verschiedenen P(HB-co-HV) Copolymere die Kristallinitätsindizes als Funktion der Temperatur für die Aufheiz- und Abkühlvorgänge im Temperaturintervall 30-200 °C aufgeführt.

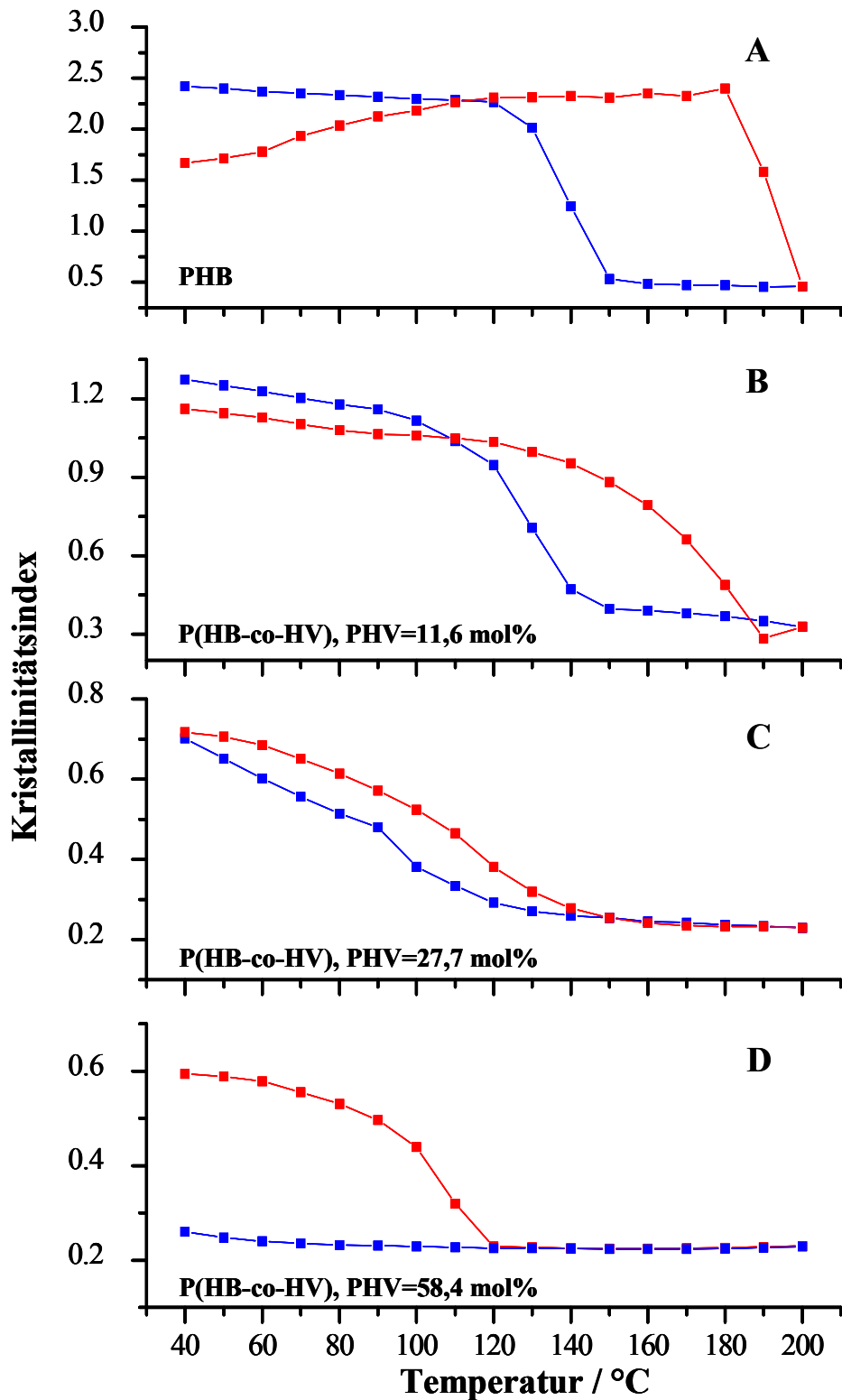


Abbildung 83: Kristallinitätsindizes in Abhängigkeit der Temperatur für die *Aufheiz-* und *Abkühlvorgänge* des PHB Homopolymeres (A) und der verschiedenen P(HB-co-HV) Copolymere (11,6 mol% (B)), (27,2 mol% (C)) und (58,4 mol% (D)).

Beim nicht getempertem PHB Homopolymer ist im Zuge des Aufheizens im Temperaturbereich von 40-120 °C eine Zunahme der Kristallinität zu beobachten (Rekristallisation). Ab etwa 180 °C ist eine drastische Kristallinitätsabnahme zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur liegt nur noch amorphes PHB vor (vgl. Kap. 4.2.1). Im Rahmen des Abkühlvorganges kristallisiert PHB ab etwa 150 °C und erreicht am Ausgangspunkt (40 °C) eine deutlich höhere Kristallinität als vor dem Aufheizen (Abbildung 83 A).

Für P(HB-*co*-HV) mit einem PHV Anteil von 11,6 mol% ist bis etwa 90 °C eine leichte Abnahme der Kristallinität zu beobachten (Abbildung 83 B). Anschließend nimmt die Kristallinität aufgrund des Schmelzvorgangs bei 120 °C stark ab, bis oberhalb von 190 °C nur noch amorphes Copolymer vorhanden ist. Während des Abkühlens setzt die Kristallisation des P(HB-*co*-HV) (PHV=11,6 mol%) bei 150 °C ein, was durch den starken Anstieg des Kristallinitätsindex zu erkennen ist. Nach Abkühlung auf die Ausgangstemperatur hat das Copolymer eine höhere Kristallinität als vor dem Aufheizen.

Beim P(HB-*co*-HV) (PHV=27,7 mol%) ist mit Beginn des Aufheizens eine Abnahme des Kristallinitätsindex erkennbar, wobei das Copolymer bei 160 °C vollständig geschmolzen ist (Abbildung 83 C). Anhand des Kurvenverlaufes während des Abkühlens des P(HB-*co*-HV) Copolymers ist eine Kristallisation ab etwa 130 °C festzustellen. Bei der Ausgangstemperatur weist das Copolymer eine vergleichbare Kristallinität zum Ausgangszustand auf. Das abweichende Verhalten zum Copolymer mit PHV=11,6 mol% ist im Wesentlichen auf den erhöhten PHV Anteil zurückzuführen. Dabei kommt der Einfluss der Seitenkette zu tragen, wodurch sich die Polymerketten nicht mehr so gut dreidimensional anordnen können.

Bei der Untersuchung des P(HB-*co*-HV) Copolymers mit PHV=58,4 mol% ist im Zuge des Aufheizens eine sofortige und ab etwa 90 °C eine drastische Abnahme der Kristallinität zu beobachten (Abbildung 83 D). Bei etwa 120 °C ist das Copolymer geschmolzen und liegt vollständig amorph vor. Beim Abkühlvorgang wird keine Kristallisation des Copolymers beobachtet, was durch die längere Seitenkette des hohen Valerat Anteils verursacht wird.

Im Allgemeinen ist festzustellen, dass mit Zunahme der PHV Komponente in den P(HB-*co*-HV) Copolymeren die thermischen Eigenschaften im Vergleich zum PHB Homopolymer stark durch die Seitenkette beeinflusst werden. Daher verringert sich mit Zunahme des PHV Anteils der Schmelzpunkt. Zu dem wird eine Rekristallisation wie es beim Aufheizen des PHB erkennbar ist, durch die Seitenkette behindert. Exemplarisch werden die spektroskopischen Ergebnisse anhand von DSC Messungen des PHB und P(HB-*co*-HV) (PHV=27,7 mol%) gefestigt (Abbildung 84). Analog zu der temperaturabhängigen FT-IR

spektroskopischen Untersuchung des PHB ist auch bei der DSC Messung eine Rekristallisation im Temperaturbereich von etwa 40-120 °C zu beobachten (Abbildung 84 A). Zudem wird mittels der DSC Untersuchung ein im Vergleich zum PHB geringerer Schmelzpunkt für das P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) Copolymer gefunden (Abbildung 84 B).

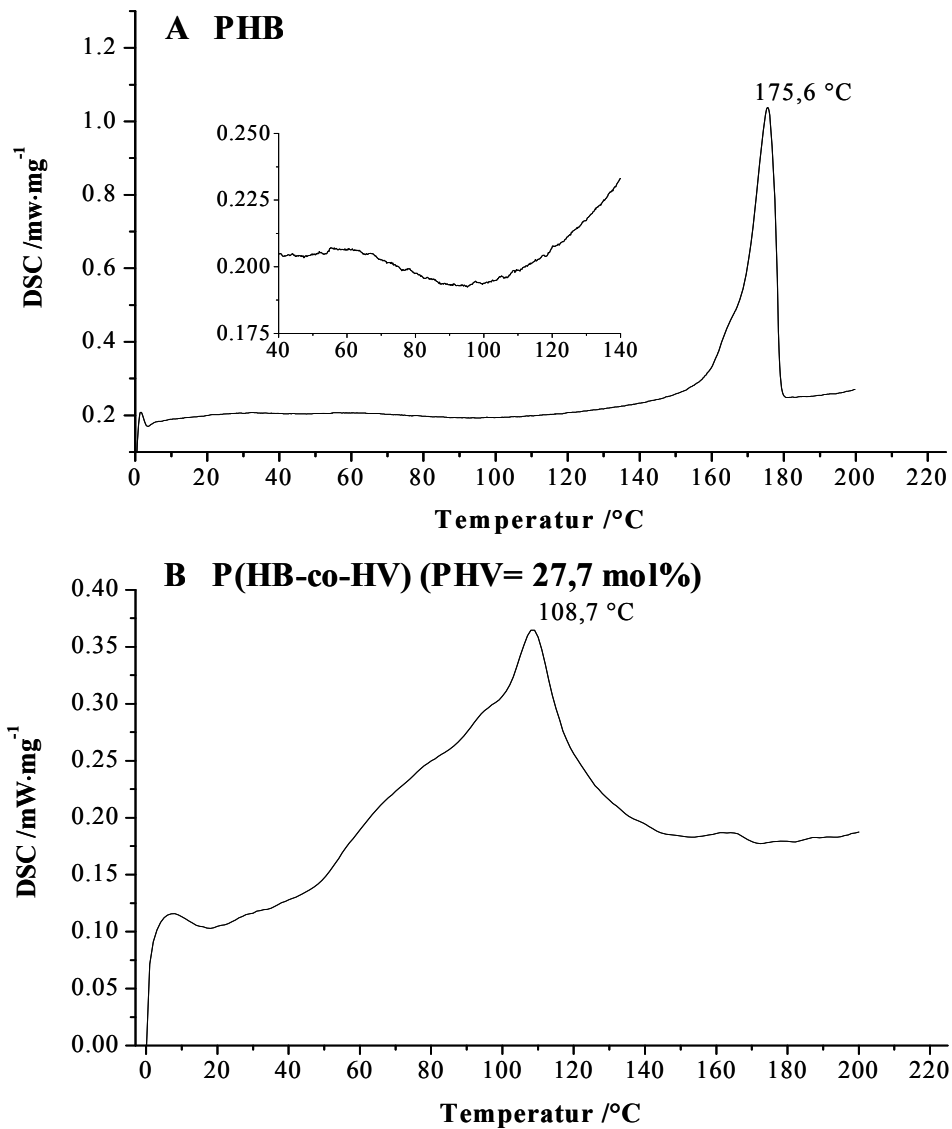


Abbildung 84: DSC Diagramme des PHB (A) und P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) (B) im Temperaturbereich von 0-200 °C

4.2.5 Kristallisationsverhalten von

Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat) P(HB-co-HO) Copolymeren

Analog zum P(HB-co-HV) Copolymer zeigt auch das P(HB-co-HO) Copolymer ein ähnliches FT-IR Spektrum wie das PHB Homopolymer. Dabei unterscheiden sich die FT-IR Spektren aufgrund der unterschiedlichen Kristallinität der Polymere lediglich in der Intensität spezifischer "kristalliner" und "amorpher" Absorptionsbanden (Abbildung 85).

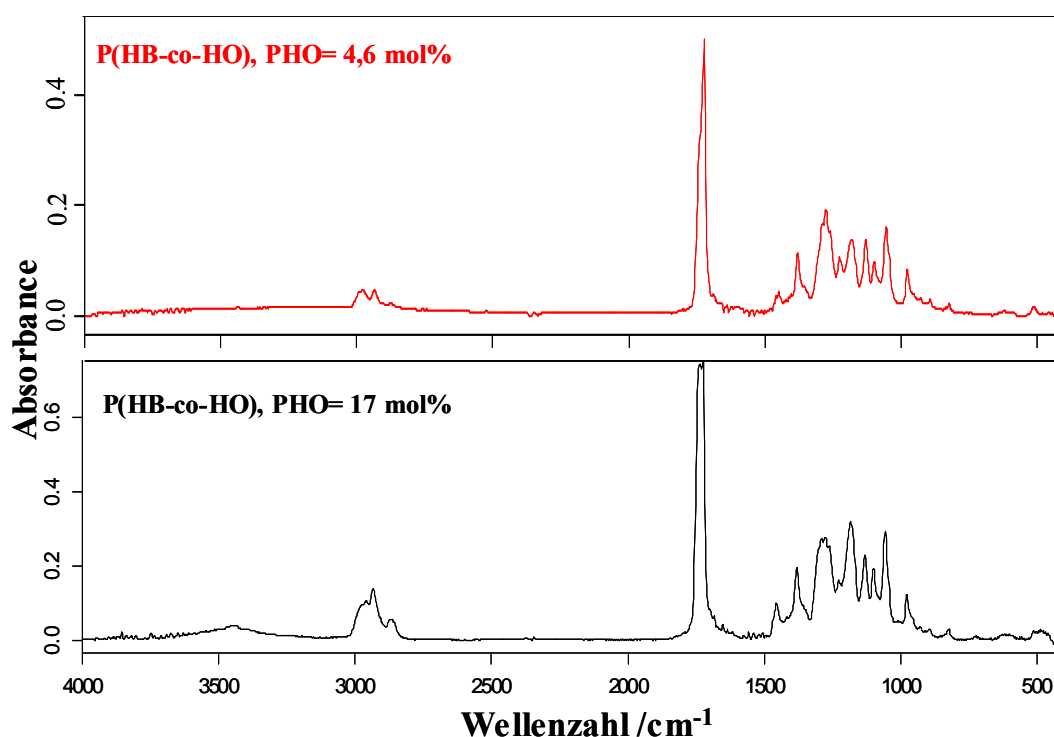


Abbildung 85: FT-IR Spektren von P(HB-co-HO) Copolymeren mit PHO= 4,6 mol% und 17 mol% bei 30 °C

Zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens im Rahmen temperaturabhängiger spektroskopischer Untersuchungen standen zwei P(HB-co-HO) Copolymere mit PHO= 4,6 mol% und 17 mol% zur Verfügung. Das P(HB-co-HO) Copolymer mit einem PHO Anteil von 17 mol% zeigt eine geringere Kristallinität als das Copolymer mit PHO=4,6 mol%. Dies wird anhand der starken Intensität der amorphen Bande bei 1183 cm⁻¹ im Vergleich zur kristallinen Absorptionsbande bei 1229 cm⁻¹ besonders deutlich. Analoge Ergebnisse liefert die v(C=O) Absorption im Wellenzahlenbereich von 1780-1680 cm⁻¹; dort zeigt sich ebenfalls eine dominierende Intensität der amorphen v(C=O) Streckschwingung bei 1740 cm⁻¹ für das Copolymer mit PHO=17 mol%. Im Zuge der Temperaturerhöhung kann anhand der v(C=O)

Absorptionsbande eine kontinuierliche Abnahme der kristallinen Bande bei 1724 cm^{-1} für das Copolymer mit PHO=17 mol% beobachtet werden, wohingegen das Copolymer mit PHO=4,6 mol% die größten spektralen Intensitätsänderungen erst in der Nähe des Schmelzbereiches zeigt.

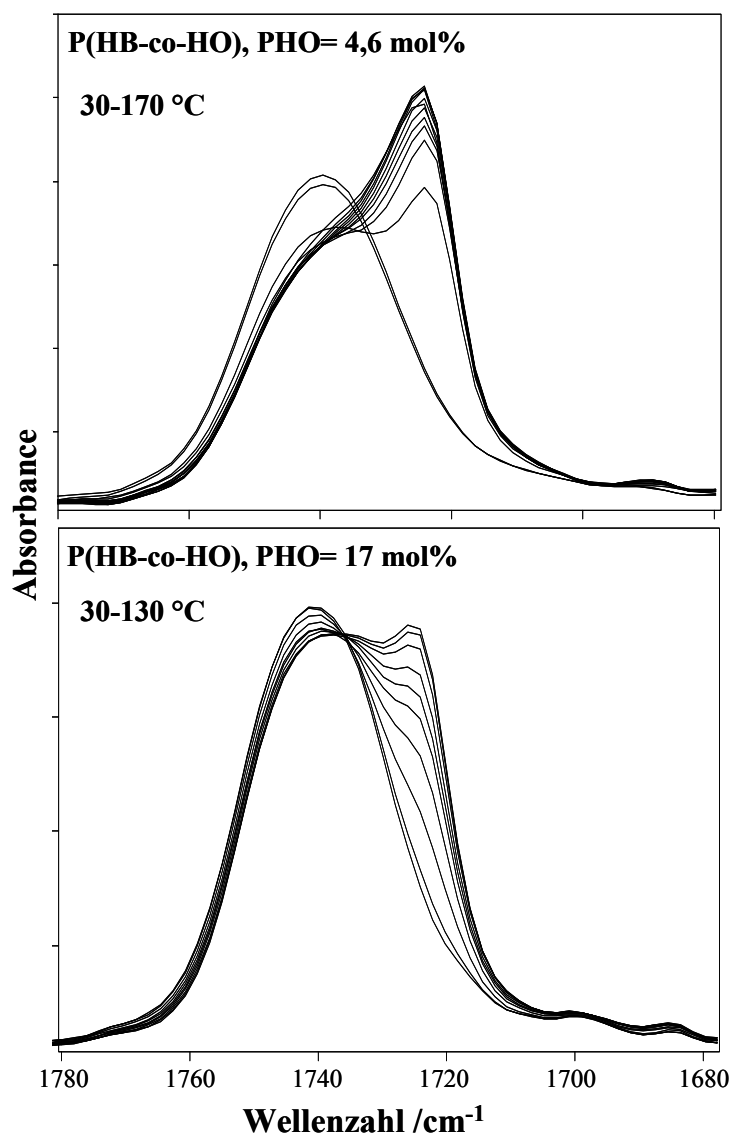


Abbildung 86: Temperaturabhängige FT-IR Spektren von *P*(HB-co-HO) Copolymeren mit PHO=4,6 mol% (oben) und 17 mol% (unten) im Wellenzahlenbereich $1780\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$

Zur weiteren Diskussion des Kristallisationsverhaltens der *P*(HB-co-HO) Copolymeren wird auch hier der Kristallinitätsindex als Funktion der Temperatur untersucht. Dabei wird analog zu den *P*(HB-co-HV) Copolymeren die kristalline und amorphe Teilfläche der $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande integriert (vgl. Tabelle 6). In Abbildung 87 A ist erkennbar, dass sich die Kristallinität des Copolymers mit PHO=4,6 mol% von 30 bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur sehr langsam

verringert und beim vollständigen Schmelzen sprunghaft abnimmt. Ab etwa 160 °C liegt amorphes P(HB-co-HO) Copolymer vor. Im Unterschied dazu, nimmt die Kristallinität des Copolymers mit PHO=17 mol% während des Aufheizens kontinuierlich ab. Des Weiteren liegt bei etwa 120 °C vollständig amorphes Polymer vor (Abbildung 87 B). Dies lässt sich mit dem höheren Anteil der PHO Komponente im Copolymer erklären, wodurch der Einfluss der längeren Seitenkette dominanter zum Tragen kommt. So werden durch Energiezufuhr die Seitenketten des Oktanoats beweglicher und brechen die kristalline Struktur des Copolymers auf, weshalb das Copolymer mit PHO=17 mol% einen niedrigeren Schmelzpunkt im Vergleich zum Copolymer mit PHO=4,6 mol% hat. Während des Abkühlvorgangs kristallisiert das P(HB-co-HO) mit PHO=4,6 mol% ab etwa 130 °C und hat bei der Ausgangstemperatur eine höhere Kristallinität als zuvor. Dieser Effekt wird durch bessere Reorganisation der Polymerketten während des langsamen Abkühlens hervorgerufen. Beim Copolymer mit PHO=17 mol% wird eine Kristallisation während des Abkühlens erst bei etwa 80 °C beobachtet. Außerdem erreicht das Copolymer wegen der höheren Seitenkettenzahl bei der Ausgangstemperatur nur eine deutlich geringere Kristallinität als vorher.

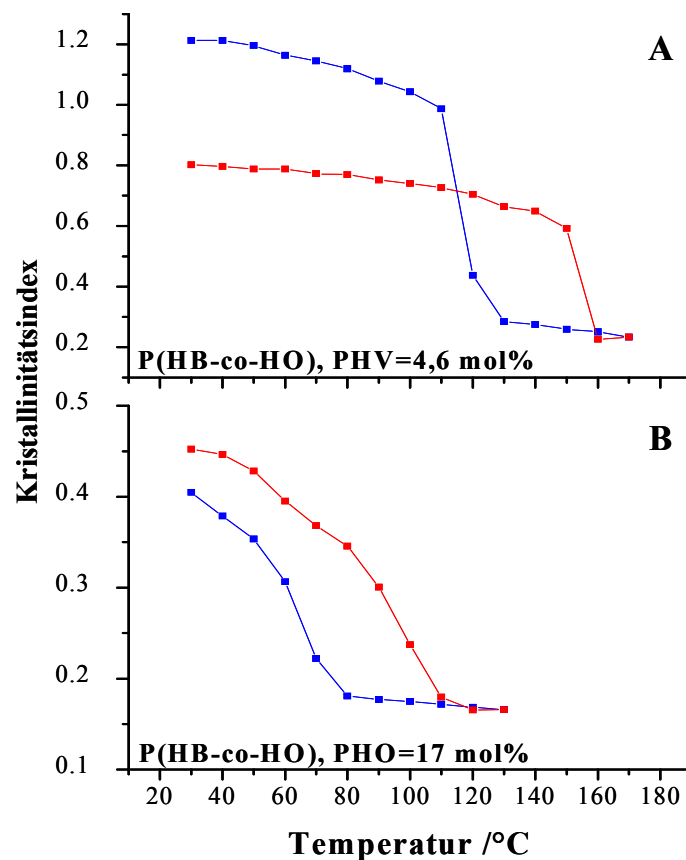


Abbildung 87: Kristallinitätsindex in Abhängigkeit der Temperatur für die *Aufheiz-* und *Abkühlvorgänge* der P(HB-co-HO) Copolymere (4,6 mol% (A) und 17 mol% (B))

4.2.6 Kristallisationsverhalten von

Poly(3-hydroxybutyrat-co-6-hydroxyhexanoat) P(HB-co-6HHx) Copolymeren

In Analogie zu den vorangegangenen Diskussionen der temperaturabhängigen Untersuchungen der bisher untersuchten Copolymere des PHB finden sich auch ähnliche Ergebnisse für die P(HB-co-6HHx) Copolymere. Die FT-IR Spektren des P(HB-co-6HHx) zeigen in etwa die gleichen Absorptionsbanden wie das PHB Homopolymer und unterscheiden sich ebenfalls nur in der Intensität kristalliner und amorpher Absorptionsbanden. Zur weitergehenden Charakterisierung des Ordnungszustandes können dabei wiederum die amorphe Absorptionsbande bei 1183 und die kristalline bei 1229 cm^{-1} herangezogen werden. Außerdem gibt die Carbonyl-Absorption im Bereich von 1780-1680 cm^{-1} ebenfalls Aufschluss über den Ordnungszustand der P(HB-co-6HHx) Copolymere (Abbildung 88).

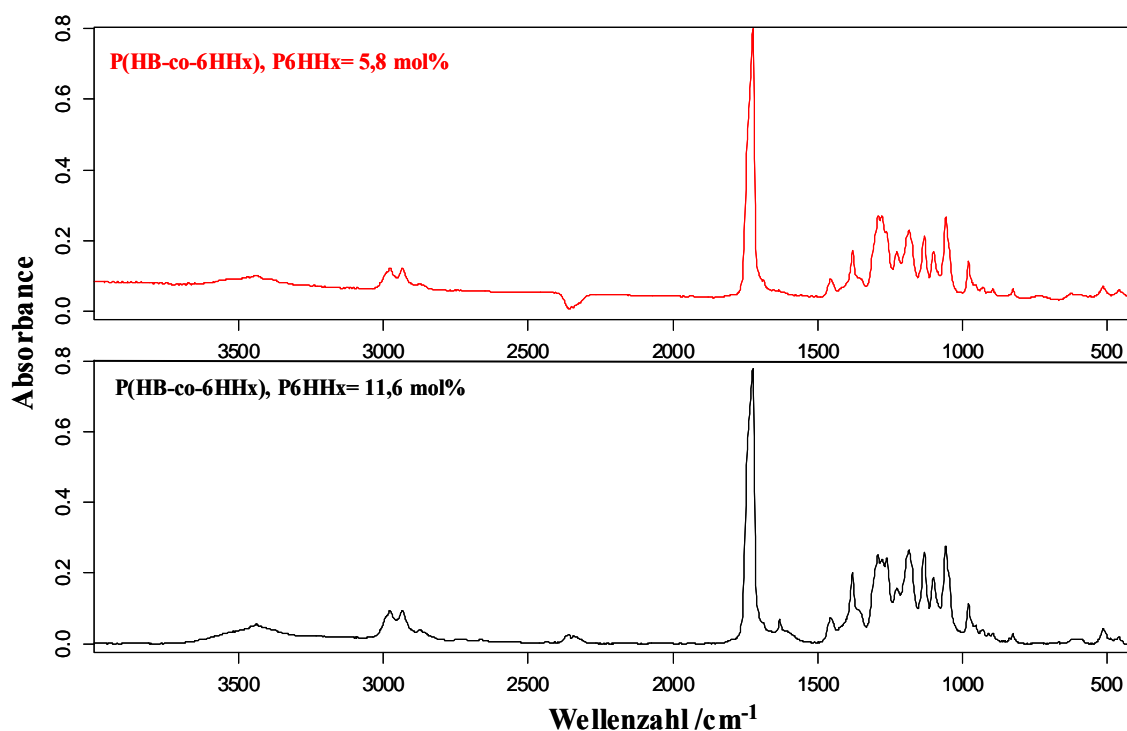


Abbildung 88: FT-IR Spektren von P(HB-co-6HHx) Copolymeren, mit P6HHx=5,8 mol% und 11,6 mol% bei 30 °C

Zur FT-IR spektroskopischen Untersuchung stand ein Copolymer mit einem P6HHx Anteil von 5,8 mol% und ein weiteres Copolymer mit 11,6 mol% zur Verfügung. Die nachstehende Abbildung zeigt die temperaturabhängigen FT-IR Spektren der Copolymere in einem Temperaturbereich von 30-180 °C.

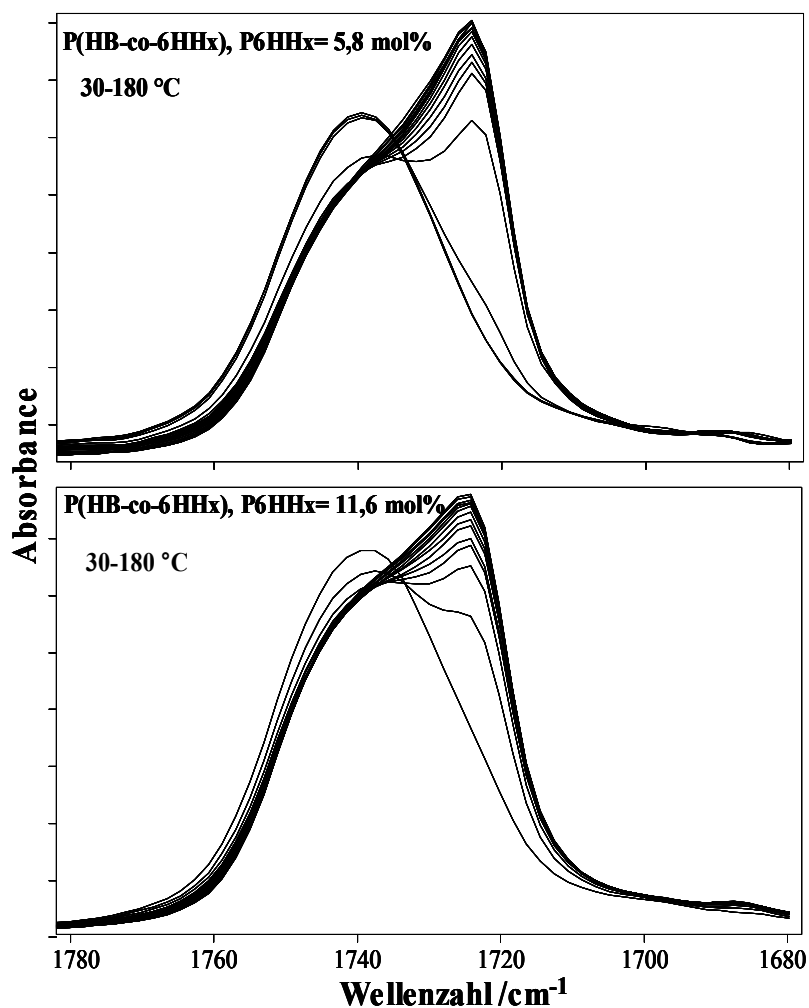


Abbildung 89: Temperaturabhängige FT-IR Spektren der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Region von $\text{P}(\text{HB-co-6HHx})$ mit $\text{P6HHx}=5,8 \text{ mol\%}$ (oben) und $11,6 \text{ mol\%}$ (unten)

Durch Auswertung des Kristallinitätsindex in Abhängigkeit der Temperatur auf der Basis der kristallinen und amorphen Teilfläche der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung wurde festgestellt, dass der Schmelzpunkt mit zunehmendem Anteil des 6-Hydroxyhexanoates gesenkt wird (Abbildung 90). So wurde während des Aufheizens des Copolymers mit $\text{P6HHx}=5,8 \text{ mol\%}$ erst bei 170 °C ein vollständig amorphes Polymer gefunden, wohingegen das Copolymer mit $\text{P6HHx}=11,6 \text{ mol\%}$ bereits bei etwa 160 °C amorph vorlag. Im Rahmen des Abkühlvorgangs konnte nur für das Copolymer mit einem Anteil an P6HHx von $5,8 \text{ mol\%}$ eine höhere Kristallinität bei der Ausgangstemperatur als zuvor festgestellt werden.

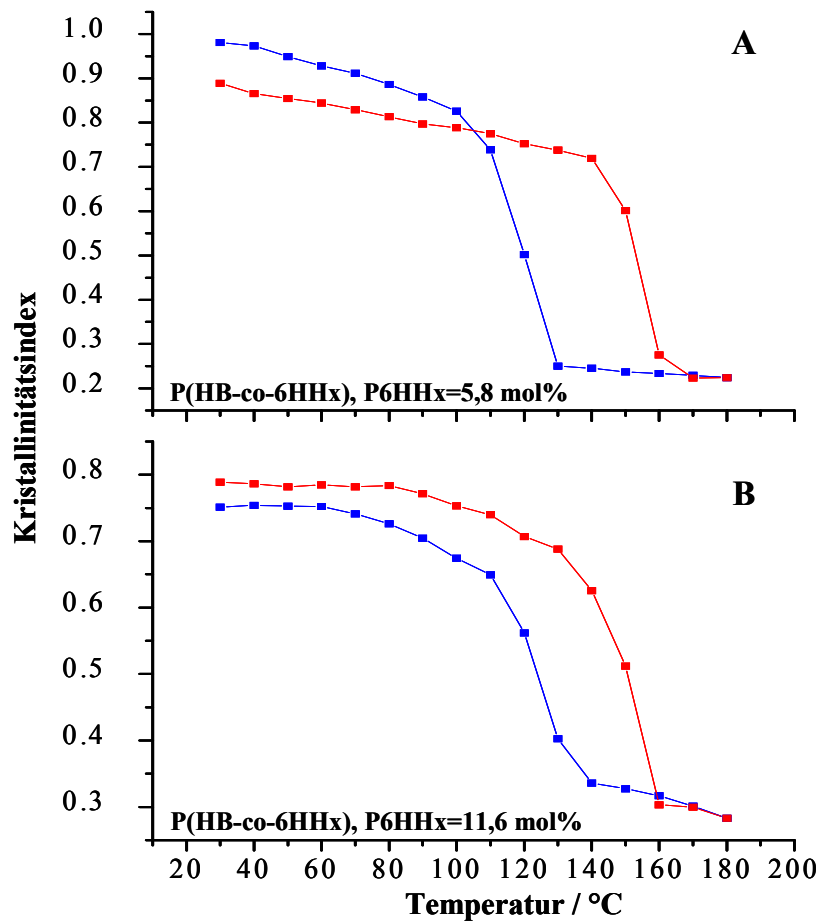


Abbildung 90: Kristallinitätsindex als Funktion der Temperatur für die *Aufheiz-* und *Abkühlvorgänge* der P(HB-co-6HHx) Copolymere (5,8 mol% (A) und 11,6 mol% (B))

4.3 TGA/DTA/FT-IR spektroskopische Untersuchungen

4.3.1 Poly(3-hydroxybutyrat) in N_2 Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen

In diesem Abschnitt wird die thermische Zersetzung von PHB in Stickstoff Atmosphäre diskutiert. Die nachstehende Abbildung zeigt die TGA, DTA und die Gram Schmidt Kurven für die thermische Zersetzung des PHB in N_2 im Temperaturbereich von 30-720 °C.

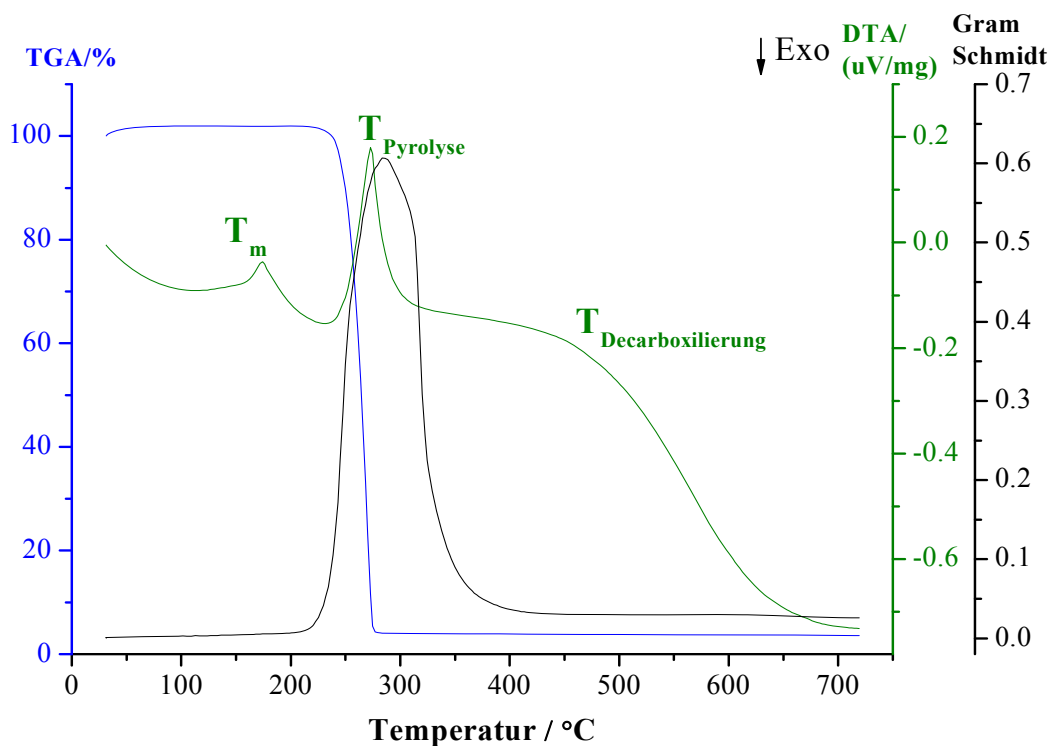


Abbildung 91: TGA, DTA und Gram Schmidt Kurven der thermischen Zersetzung von PHB in N_2 (Temperaturbereich 30-720 °C)

Anhand der DTA Kurve wurde eine Schmelztemperatur für PHB bei 173 °C gefunden. Die Zersetzung beginnt bei etwa 272 °C und verläuft innerhalb einer Stufe. Der dazugehörige Peak in der DTA Kurve weist auf eine endotherme Abbaureaktion hin und somit auf eine Pyrolyse von PHB. Bei etwa 480 °C fällt die DTA Kurve rapide ab (exotherme Reaktion), wobei es sich, wie später gezeigt wird, um eine Decarboxylierung handelt. Die Gram Schmidt Kurve zeigt nur einen breiten Peak mit einem Maximum bei ca. 285 °C, was darauf hindeutet, dass die Zersetzungsprodukte über den gesamten Temperaturbereich gleich sind und nur

deren Menge variiert. Die gasförmigen Abbauprodukte des PHB werden FT-IR spektroskopisch registriert. Abbildung 92 zeigt die während der Messung aufgenommenen FT-IR Spektren in Form eines 3D Plots.

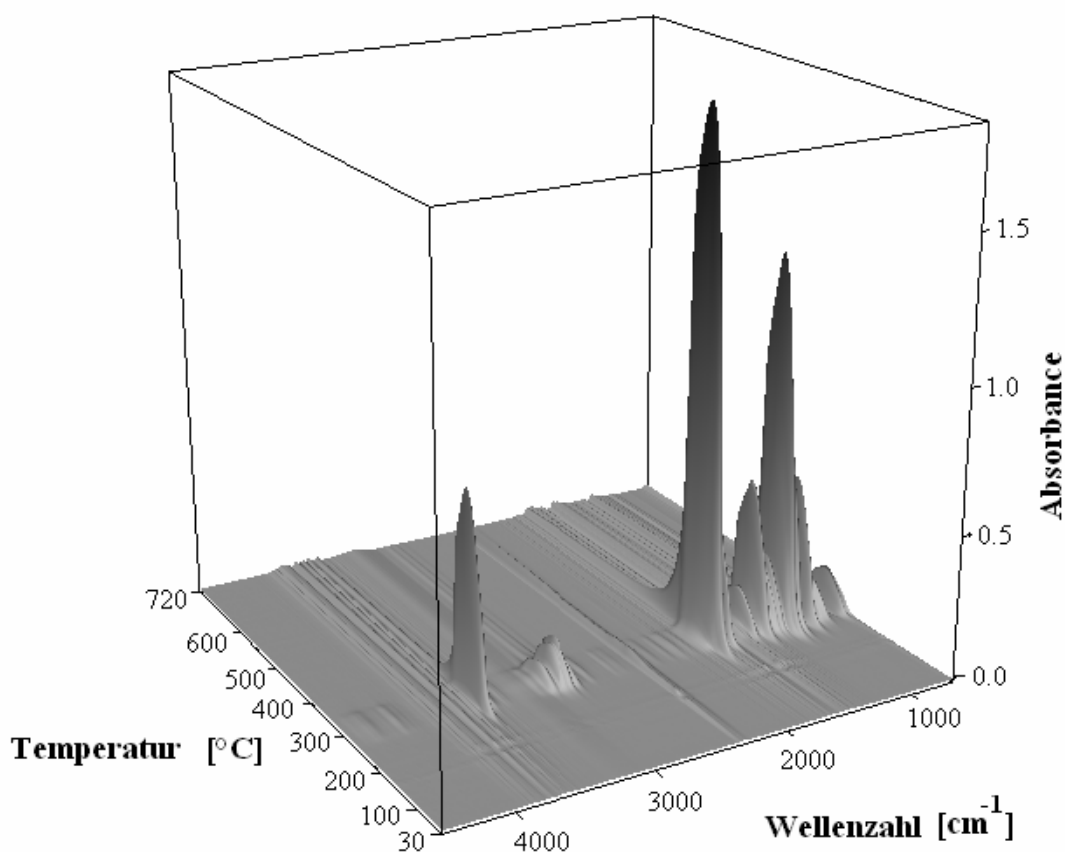


Abbildung 92: 3D FT-IR Spektren für den thermischen Abbau von PHB in N₂ im Temperaturbereich 30-720 °C

Der Abbildung 92 ist zu entnehmen, dass die meisten Zersetzungsprodukte im Temperaturbereich von 285 bis 340 °C gebildet werden. Im weiteren Verlauf nimmt die spektrale Intensität deutlich ab, wobei keine neuen Abbauprodukte entstehen. Allerdings ist ein leichter Anstieg bei etwa 480 °C im Spektralbereich bei ca. 2350 cm⁻¹, entsprechend der antisymmetrischen Streckschwingung für Kohlenstoffdioxid zu sehen, wodurch die vorherige Vermutung der Decarboxylierung bestätigt wird. Um nun die thermische Zersetzung des PHB im Temperaturbereich 285-340 °C weiter zu charakterisieren und einen möglichen Zersetzungsmechanismus aufzustellen, werden FT-IR Spektren bei 285 und 314 °C extrahiert und ihre Absorptionsbanden funktionellen Gruppen zugeordnet (Abbildung 93).

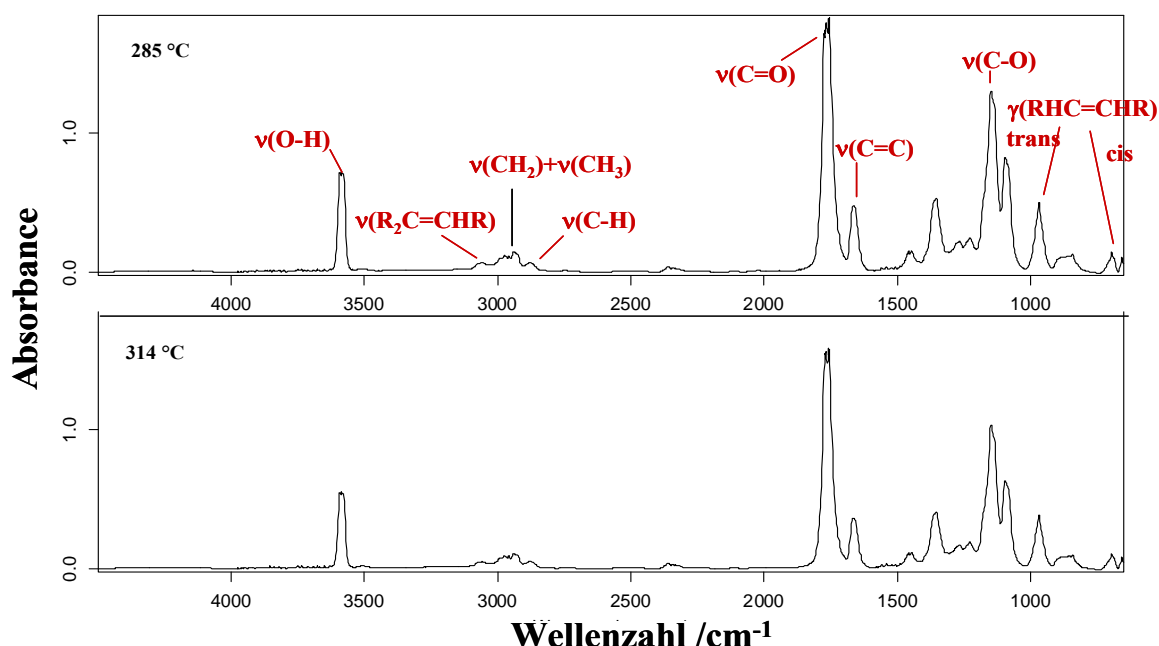


Abbildung 93: Bei 285 °C und 314 °C während der thermischen Zersetzung von PHB extrahierte FT-IR Spektren

Die Spektren in Abbildung 93 können im Wesentlichen Crotonsäure (*trans*-Konfiguration) und deren *cis*-Konfiguration (Isocrotonsäure) als Zersetzungsprodukte für PHB zugeordnet werden. Die dazugehörigen chemischen Strukturen sind in Abbildung 94 wiedergegeben. Zu dem ist ein Vergleichsspektrum von Crotonsäure im Anhang (7.1) aufgeführt. Crotonsäure kann anhand der folgenden Absorptionsbanden analysiert werden: $\nu(\text{OH})$ 3585 cm^{-1} , $\nu(=\text{CH}-)$ 3062 cm^{-1} , $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{CH}_3)$ und $\nu(\text{CH})$ 2985-2875 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1763 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1666 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ 1455 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_3)$ 1353 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1147 cm^{-1} und $\gamma(\text{trans-RHC}=\text{CHR})$ 974 cm^{-1} . Im Unterschied zur *trans*-Konfiguration hat die *cis*-Form ihre charakteristische Absorptionsbande bei 693 cm^{-1} ($\gamma(\text{cis-RHC}=\text{CHR})$).

Zusammenfassung

Bei der thermischen Untersuchung der Zersetzung von PHB mittels der TGA/DTA/FT-IR Messmethodik in Stickstoff Umgebung wurden keine Besonderheiten gegenüber vorherigen Arbeiten^[50, 77-79] gefunden. Somit kann der nachstehende Zersetzungsmechanismus von Abbildung 94 bestätigt werden. PHB zersetzt sich bei etwa 270 °C über eine *cis*-Eliminierung zur Crotonsäure bzw. Isocrotonsäure, während diese im weiteren Verlauf bei etwa 480 °C zu Kohlenstoffdioxid und Propen im Rahmen einer Decarboxylierung zersetzt werden.

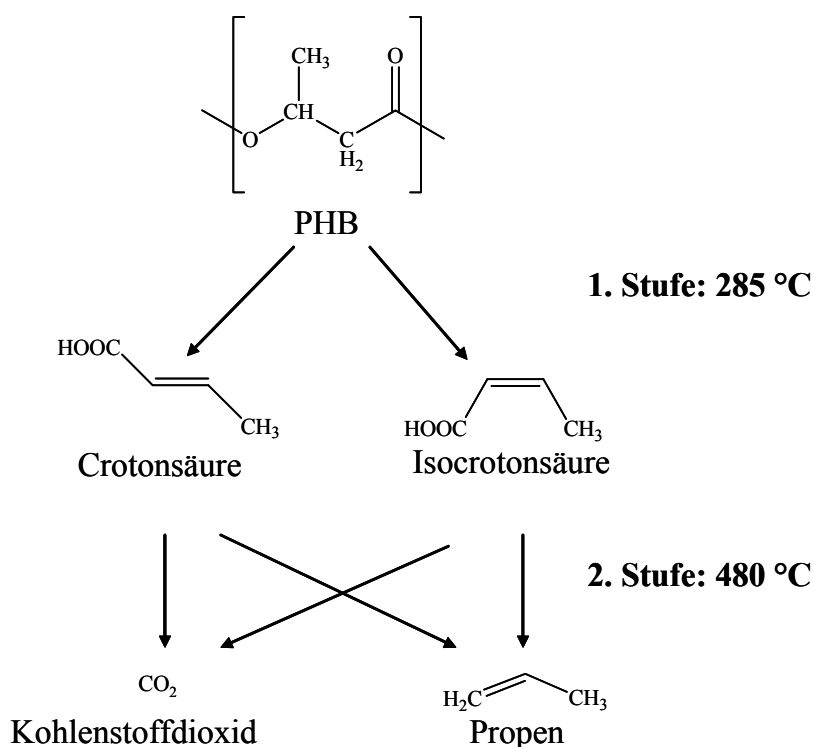


Abbildung 94: Zersetzungsmechanismus von PHB in N_2 Umgebung

4.3.2 Poly(3-hydroxybutyrat) in O_2 Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen

Die Zersetzung von PHB in Sauerstoff Umgebung verläuft ähnlich wie der thermische Abbau in Stickstoff Atmosphäre. Es konnte ebenfalls ein Schmelzbereich von etwa 170 °C bestimmt werden. Die Zersetzung des PHB beginnt bei ca. 265 °C. Die TGA Kurve weist auf einen einstufigen Zersetzungsprozess hin, der ebenfalls durch einen Peak in der Gram Schmidt Kurve bestätigt wird. Jedoch weist die DTA Kurve bei höheren Temperaturen ab etwa 380 °C Änderungen auf, die auf weitere Zersetzungen der bereits entstandenen Abbauprodukte hinweisen (Abbildung 95).

Die im Temperaturbereich von 30-720 °C aufgenommenen FT-IR Spektren (Abbildung 96) zeigen bei etwa 300 °C maximale spektrale Intensität. Es werden die gleichen Abbauprodukte gebildet, wie bei der Zersetzung in Stickstoff Umgebung. Anhand der Absorptionsbanden können auch hier Crotonsäure, Isocrotonsäure und Kohlenstoffdioxid bei der Zersetzung von PHB nachgewiesen werden. Im Unterschied zur Zersetzung in N_2 Umgebung wird hier eine beträchtliche Menge Kohlenstoffdioxid gebildet.

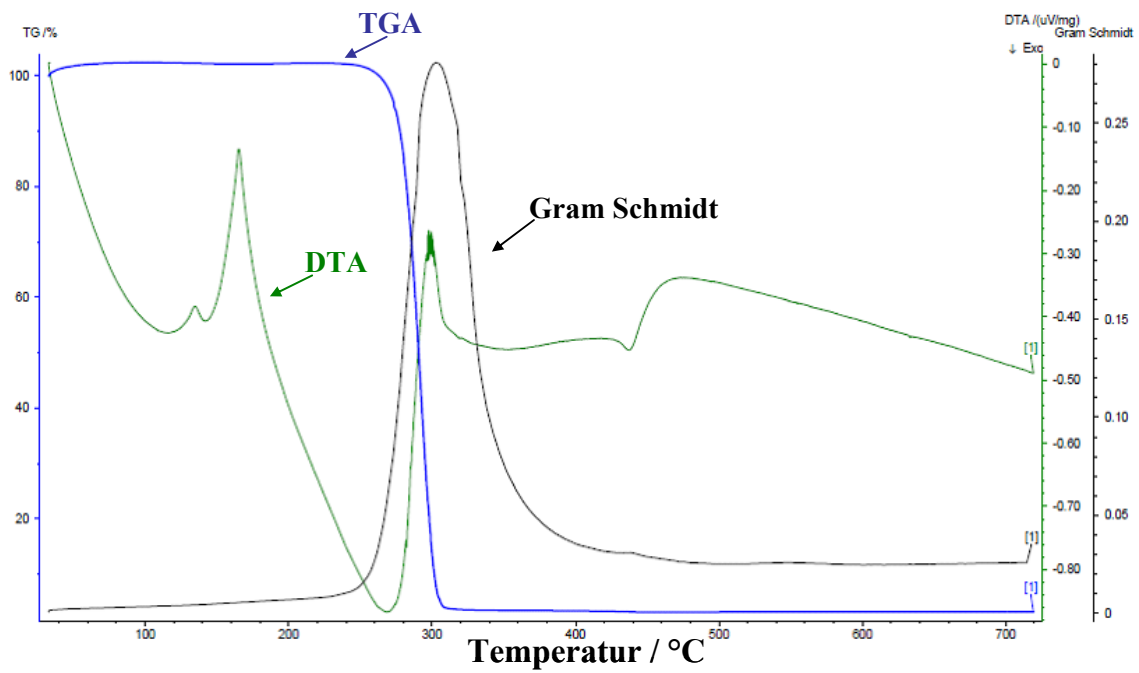


Abbildung 95: *TGA*, *DTA* und Gram Schmidt Kurven der thermischen Zersetzung von PHB in O_2 Umgebung im Temperaturbereich 30-720 $^{\circ}C$

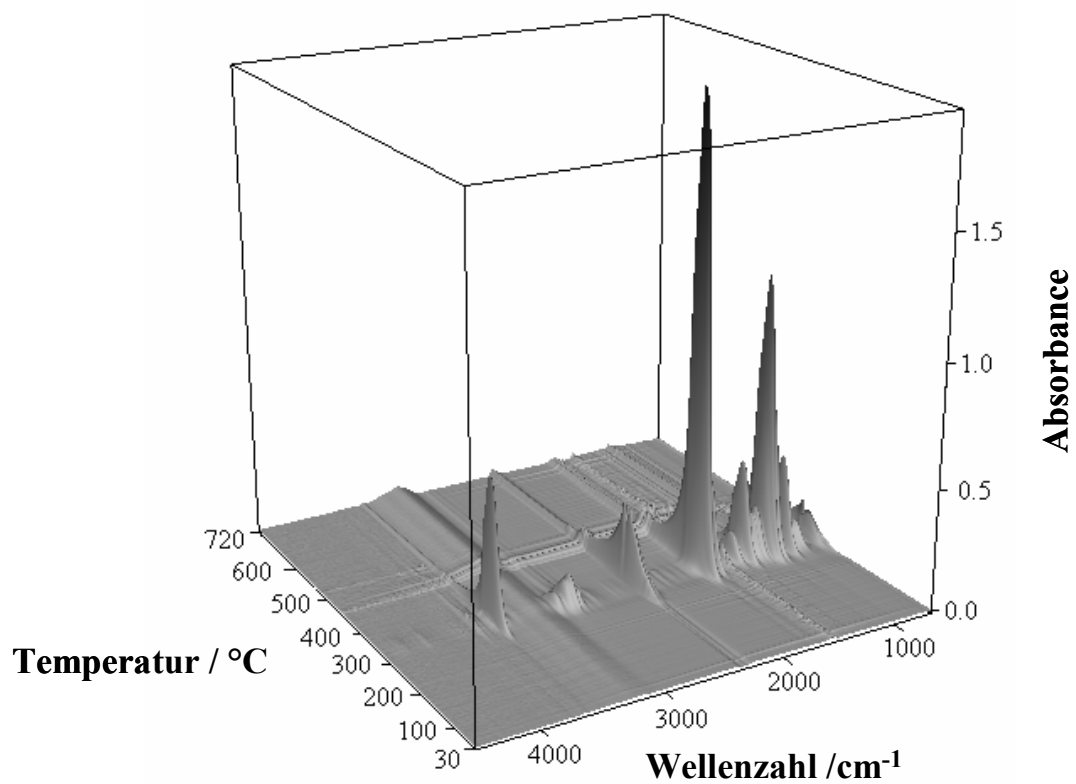


Abbildung 96: 3D FT-IR Spektren für die Zersetzung von PHB in O_2 Umgebung (Temperaturbereich 30-720 $^{\circ}C$)

Die nachstehende Abbildung 97 zeigt die FT-IR Spektren zu Beginn der Zersetzung (265 °C) und im Maximum der spektralen Absorbanz (306 °C). Nähere Untersuchungen im Bereich der antisymmetrischen Streckschwingung des Kohlenstoffdioxids zeigten, dass auch Kohlenstoffmonoxid während der Zersetzung entsteht (siehe Vergrößerung des Spektralbereichs 2300-2050 cm^{-1} in Abbildung 97 und das Vergleichsspektrum im Anhang).

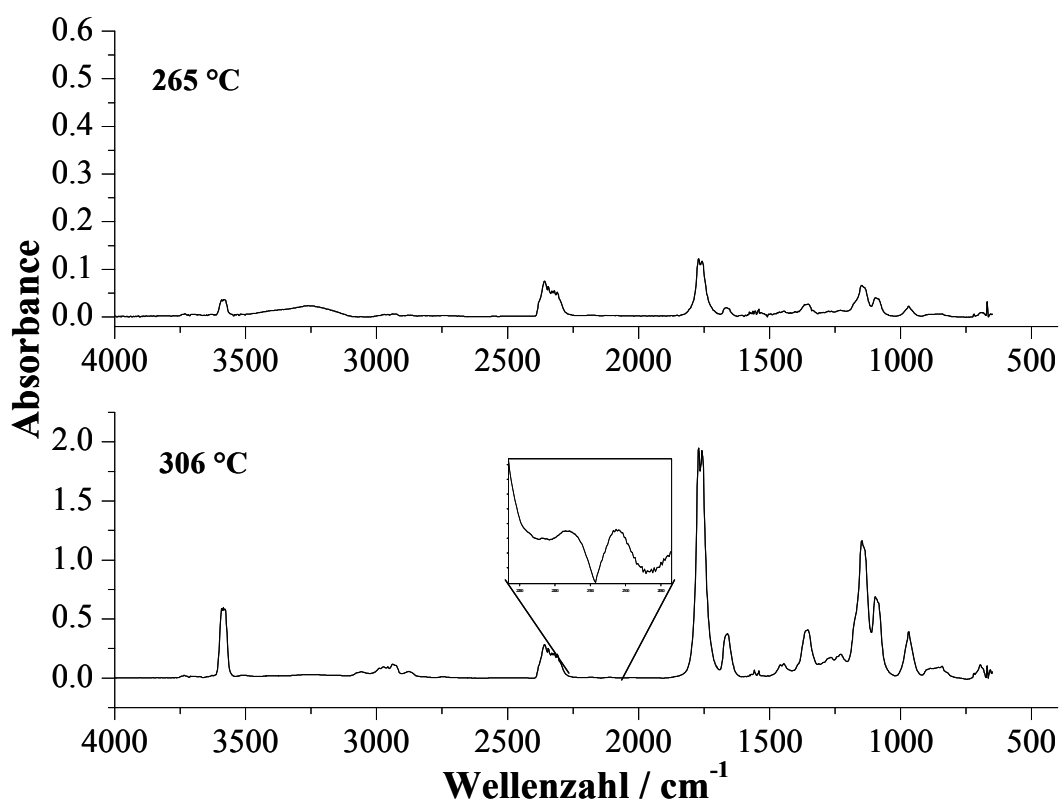


Abbildung 97: Bei 265 °C und 306 °C extrahierte FT-IR Spektren während der Zersetzung von PHB in O_2 Umgebung

Zusammenfassung

Die thermische Zersetzung von PHB in O_2 Umgebung zeigt einen fast gleichlaufenden Zersetzungsprozess wie in Stickstoff Umgebung. Als Unterschied sind vor allem die intensiveren Absorptionsbanden des Kohlenstoffdioxids und die Bildung von Kohlenstoffmonoxid zu erwähnen. Somit können hier die Ergebnisse vorheriger Forschungsarbeiten^[17, 50, 78] zum thermischen Abbau von PHB in O_2 Atmosphäre bestätigt werden. Die nachstehende Abbildung 98 stellt den Abbaumechanismus von PHB nochmals im Detail dar.

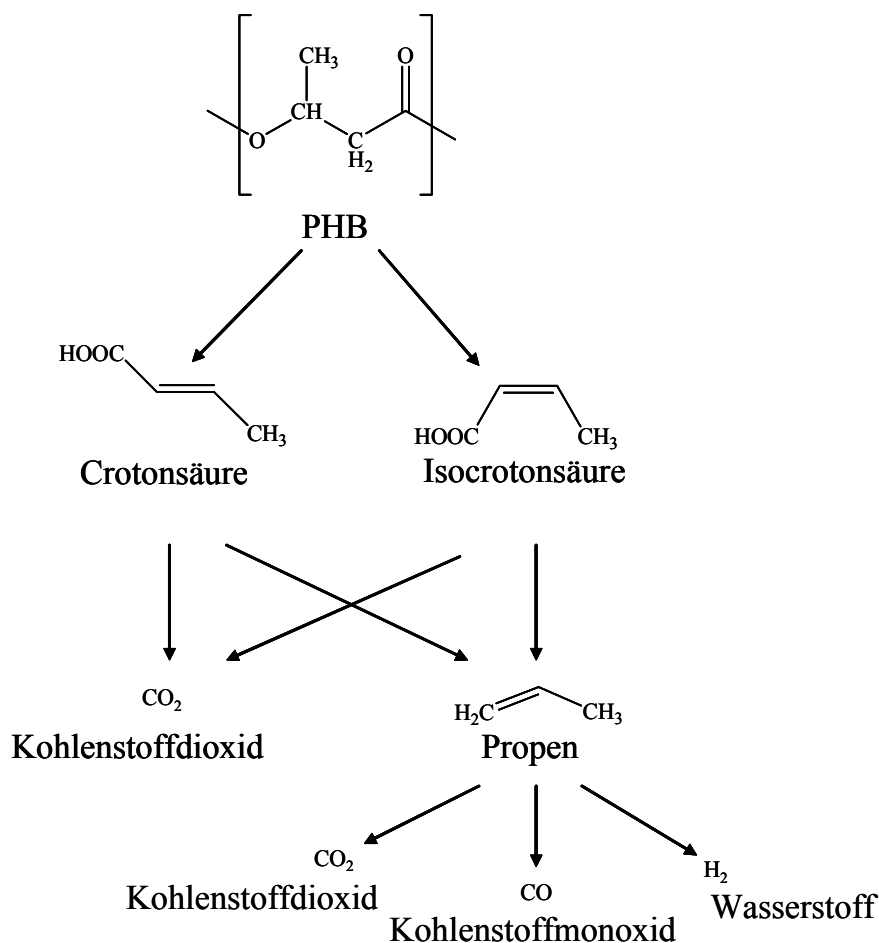


Abbildung 98: Zersetzungsmechanismus von PHB in O_2 Umgebung

4.3.3 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) Copolymer in N_2 und O_2 Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen in N_2 Atmosphäre

Bei der thermischen Zersetzung von Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) (PHV=27,7 mol%) Copolymer wird ein ähnlicher Abbau wie auch beim PHB Homopolymer beobachtet. Ein Großteil der entstandenen Abbauprodukte ist auf den Anteil des PHB zurückzuführen. So können die Crotonsäure, Isocrotonsäure, Propen und Kohlenstoffdioxid anhand der registrierten FT-IR Spektren detektiert werden (Abbildung 99). Daneben wird das PHV zu 2-Pentensäure zersetzt und bei höherer Temperatur zu Buten und Kohlenstoffdioxid abgebaut.^[80] Aufgrund der nahezu identischen Absorptionsbanden der Abbauprodukte des

PHB können die aus dem PHV entstandenen Produkte nicht selektiv nachgewiesen werden (Abbildung 100).

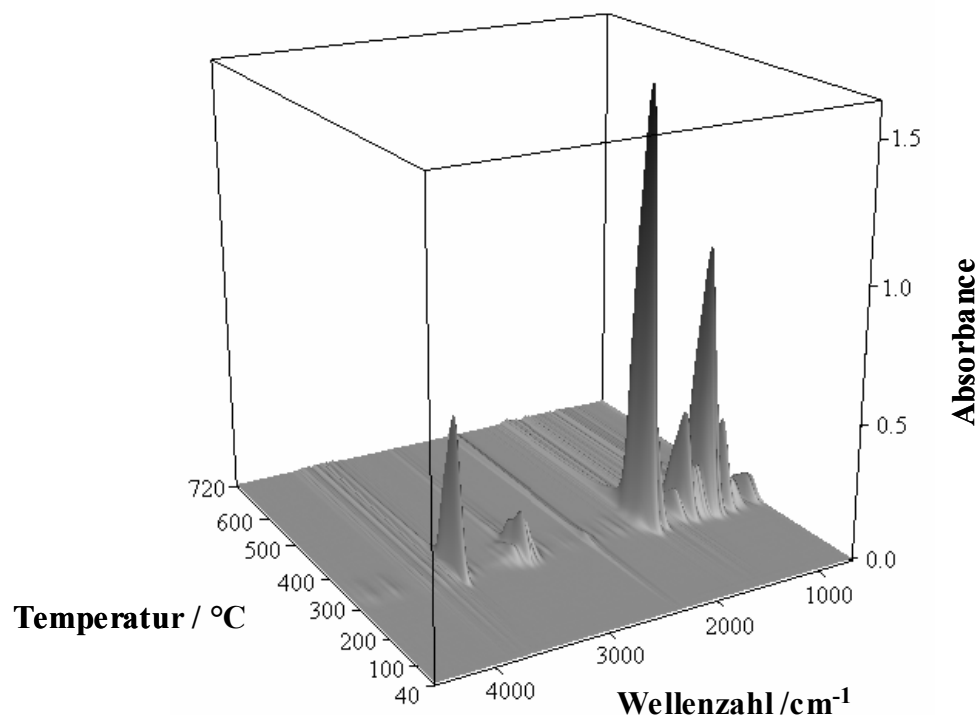


Abbildung 99: 3D FT-IR Spektren der Abbauprodukte von *P*(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) in N₂ Umgebung im Temperaturbereich von 40-720 °C

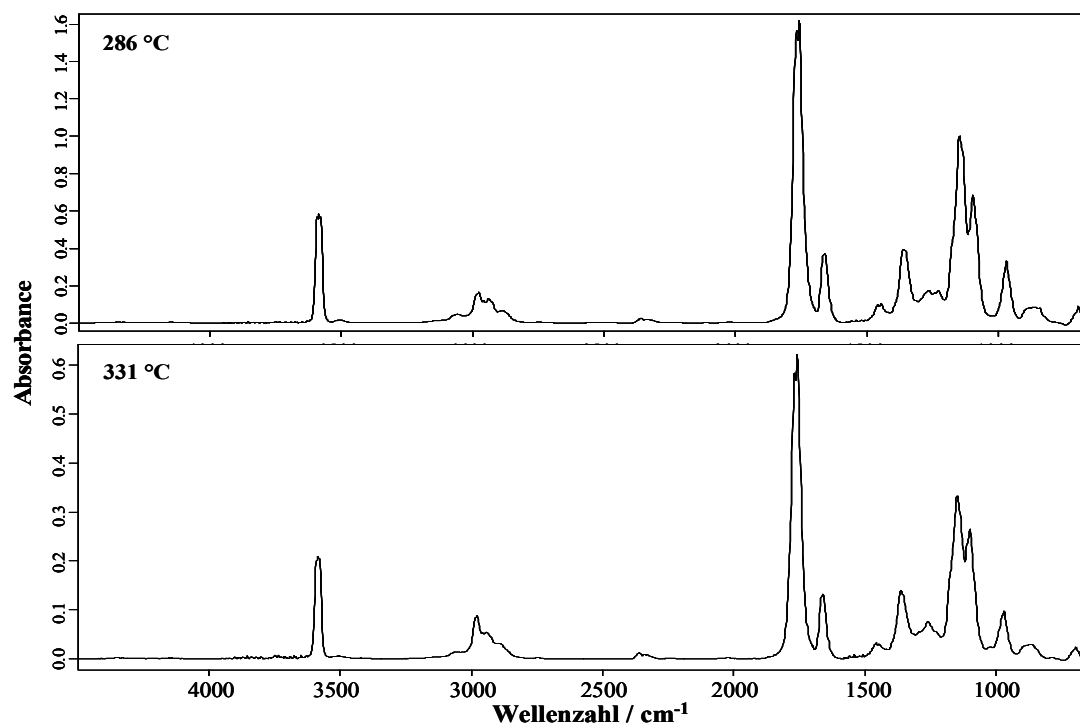


Abbildung 100: Bei 286 °C und 331 °C extrahierte FT-IR Spektren während der thermischen Zersetzung von *P*(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) in N₂ Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen in O₂ Umgebung

Die Untersuchungen von P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) in O₂ Umgebung zeigen ebenfalls einen ähnlichen Abbaumechanismus wie das PHB (vgl. Kap. 4.3.2). So werden auch die Zersetzungsprodukte des PHV bei hohen Temperaturen weiter zu Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zersetzt (Abbildung 101).

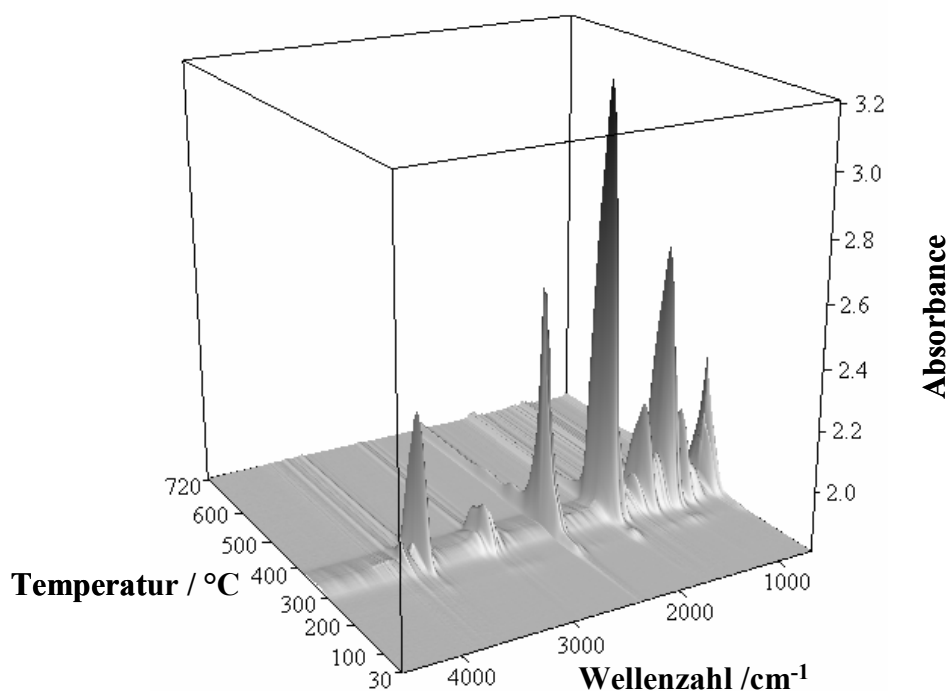


Abbildung 101: 3D FT-IR Spektren für die Zersetzung von P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) in O₂ Umgebung im Temperaturbereich 30-720 °C

4.3.4 Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat) Copolymer in N₂ und O₂ Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen in N₂ Umgebung

Die thermische Zersetzung von P(HB-co-HO) (PHO=23,1 mol%) in Stickstoff Umgebung hat ergeben, dass sich auch dieses Copolymer vergleichbar zum Abbau von PHB Homopolymer verhält (Abbildung 102). Hier werden zuerst Crotonsäure und Isocrotonsäure aus PHB und vermutlich 2-Oktensäure aus PHO gebildet und in weiteren Schritten zu Propen bzw. 1-Hepten und Kohlenstoffdioxid zersetzt (Abbildung 103).

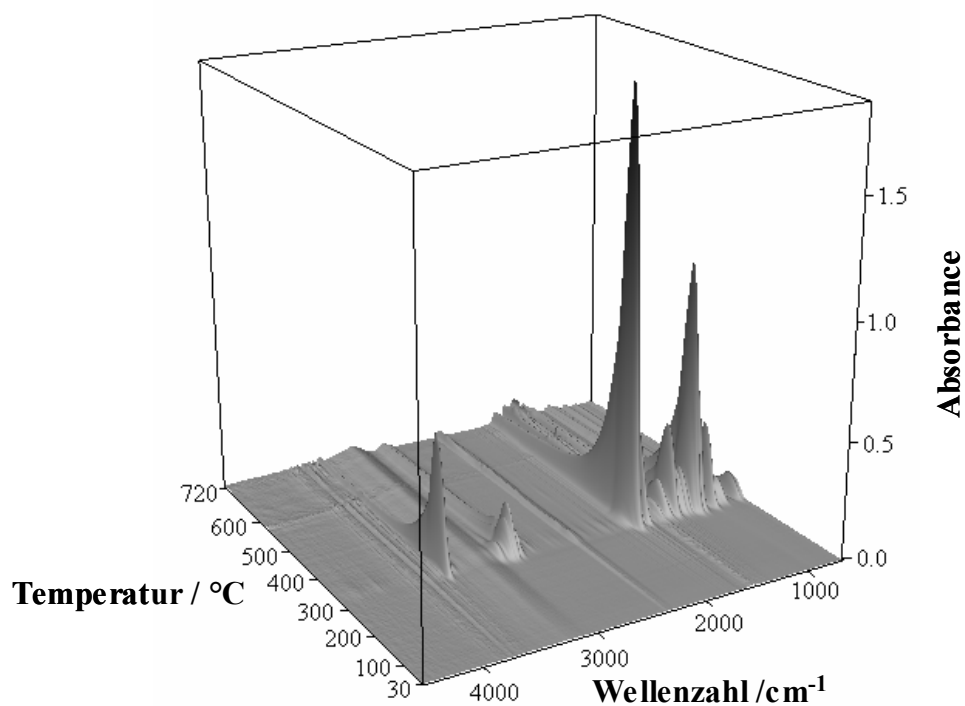


Abbildung 102: 3D FT-IR Spektren zur thermischen Zersetzung von *P*(HB-co-HO) (PHO=23,1 mol%) in N₂ Umgebung (Temperaturbereich 30-720 °C)

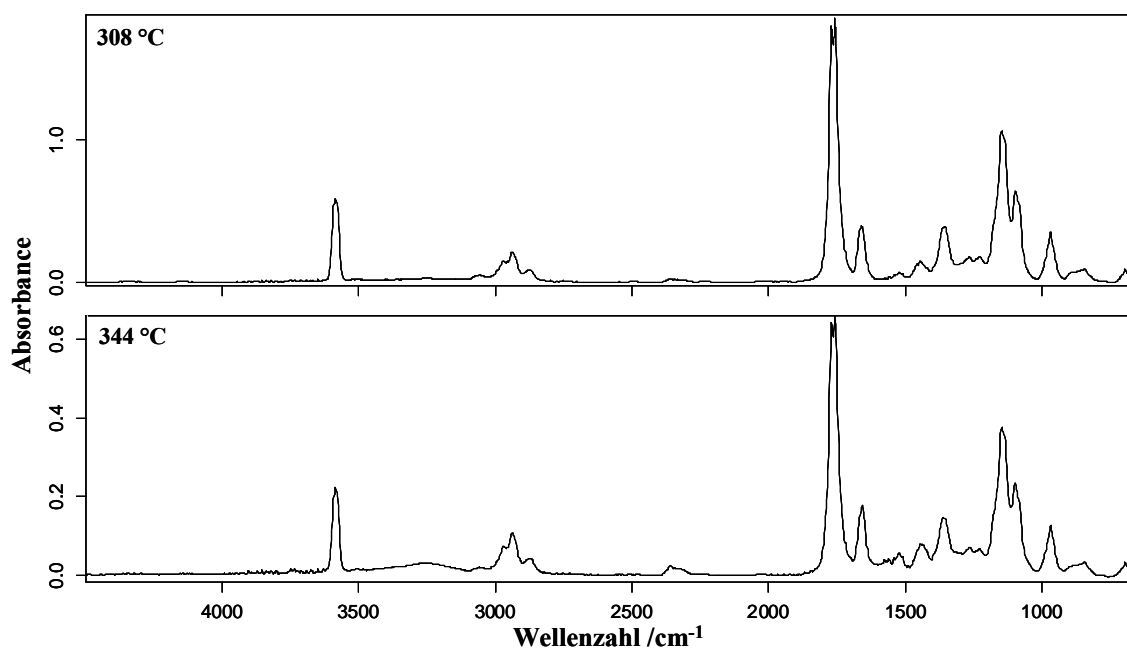


Abbildung 103: Bei 308 °C und 344 °C extrahierte FT-IR Spektren während der thermischen Zersetzung von *P*(HB-co-HO) (PHO=23,1 mol%)

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen in O₂ Umgebung

Analog zu den vorherigen Untersuchungen von PHB und P(HB-co-HV) in O₂ Umgebung wurden auch für das Copolymer P(HB-co-HO) (PHO=23,1 mol%) ähnliche Ergebnisse gefunden. Dabei wird das gebildete 1-Hepten aus dem PHO Anteil weiter zu Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zersetzt.

4.3.5 Poly(3-hydroxybutyrat-co-6-hydroxyhexanoat) Copolymer in N₂ und O₂ Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen in N₂ Umgebung

Für die thermische Zersetzung von P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,6 mol%) in N₂ Umgebung wird im Unterschied zu den vorherigen Untersuchungen von PHB und seinen Copolymeren ein anderer Abbauprozess beobachtet. Das P(HB-co-6HHx) Copolymer hat eine Schmelztemperatur von etwa 130 °C und sein thermischer Abbau verläuft in zwei Stufen. Dabei findet der erste Schritt analog zu PHB bei etwa 300 °C statt, gefolgt von der zweiten Zersetzungstufe bei etwa 400 °C. In der DTA-Kurve sind bei dieser Temperatur zwei Peaks zu finden, die auf eine endotherme Reaktion hinweisen. Außerdem sind bei diesen Temperaturen auch entsprechende Peaks im Gram Schmidt Diagramm zu beobachten (Abbildung 104).

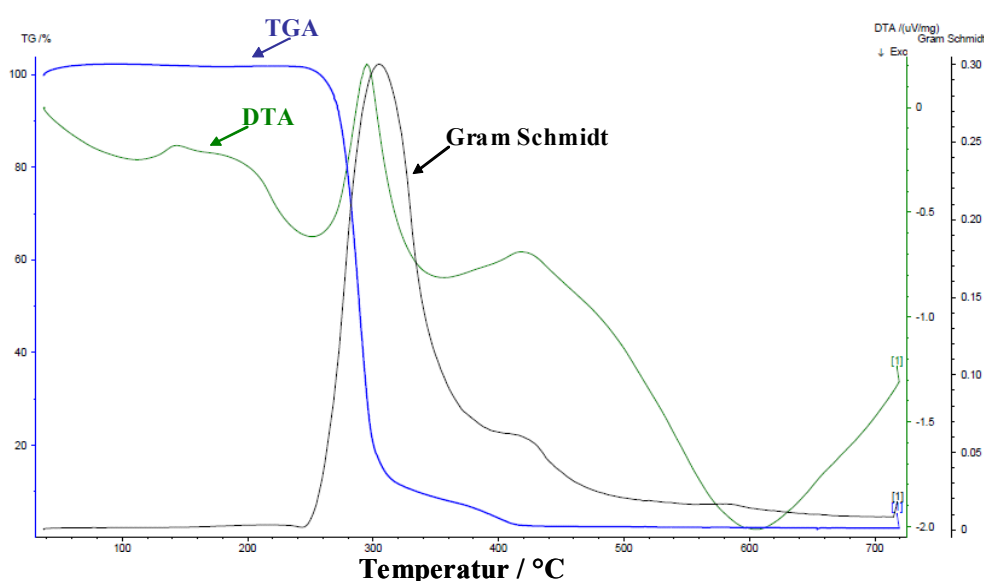


Abbildung 104: TGA, DTA und Gram Schmidt Kurven für die Zersetzung von P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,6 mol%) in N₂ Umgebung (Temperaturbereich: 40-720 °C)

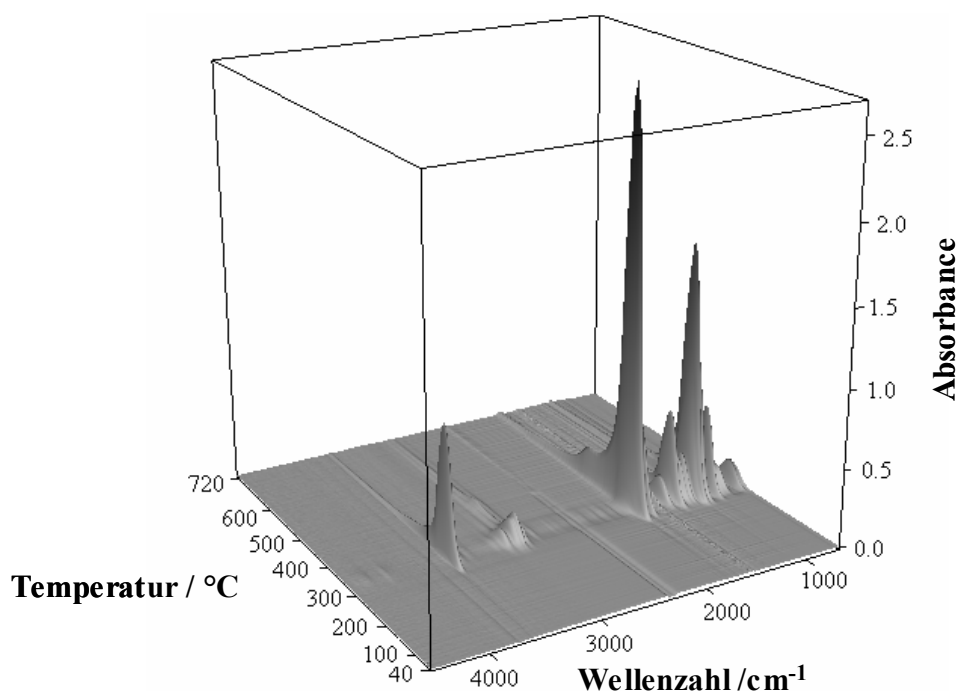


Abbildung 105: 3D FT-IR Spektren der Abbauprodukte von $P(\text{HB-co-6HHx})$ ($P6\text{HHx}=11,6 \text{ mol\%}$) in N_2 Umgebung im Temperaturbereich von 40-720 °C

Der Abbildung 105 ist zu entnehmen, dass die meisten Abbauprodukte bei etwa 300 °C gebildet werden. Durch die Charakterisierung der Absorptionsbanden in diesem Temperaturbereich konnten als Abbauprodukte die Crotonsäure und Isocrotonsäure detektiert werden, was auf die thermische Zersetzung des PHB hinweist. Ab ca. 400 °C tritt die zweite Zersetzungsstufe auf, bei der neben den Abbauprodukten des PHB die 5-Hexensäure als Zersetzungsprodukt des P6HHx Anteils registriert wird (Abbildung 106). Im Rahmen der Temperaturerhöhung werden die Abbauprodukte weiter zu Kohlenstoffdioxid, Propen und 1-Penten zersetzt (Decarboxylierung).

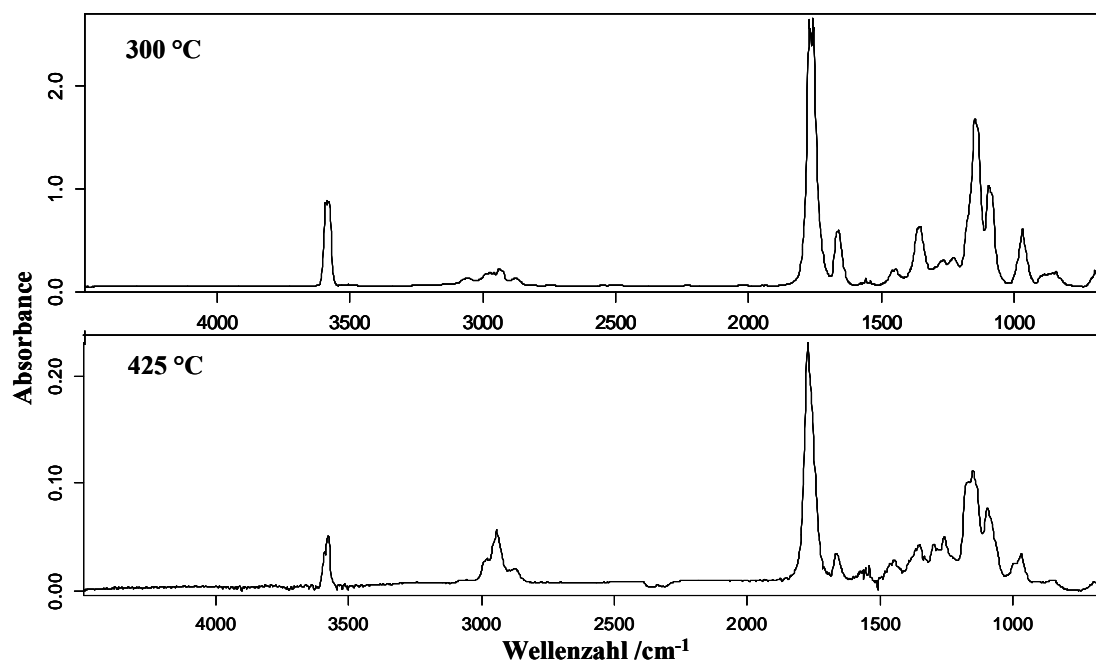


Abbildung 106: Bei 300 °C und 425 °C extrahierte FT-IR Spektren während der thermischen Zersetzung von P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,6 mol%) in N₂ Atmosphäre

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen in O₂ Umgebung

Bei der Zersetzung von P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,6 mol%) werden ebenfalls die Abbauprodukte aus den Anteilen des PHB und P6HHx bei den entsprechenden Temperaturen gebildet. Im Unterschied zum Abbauverhalten in Stickstoff Umgebung ist die spektrale Intensität der CO₂-Absorptionsbande aber deutlich intensiver. Bei hohen Temperaturen wurde neben CO₂ auch Kohlenstoffmonoxid gefunden, was darauf hindeutet, dass das Propen und 1-Penten weiter zersetzt werden.

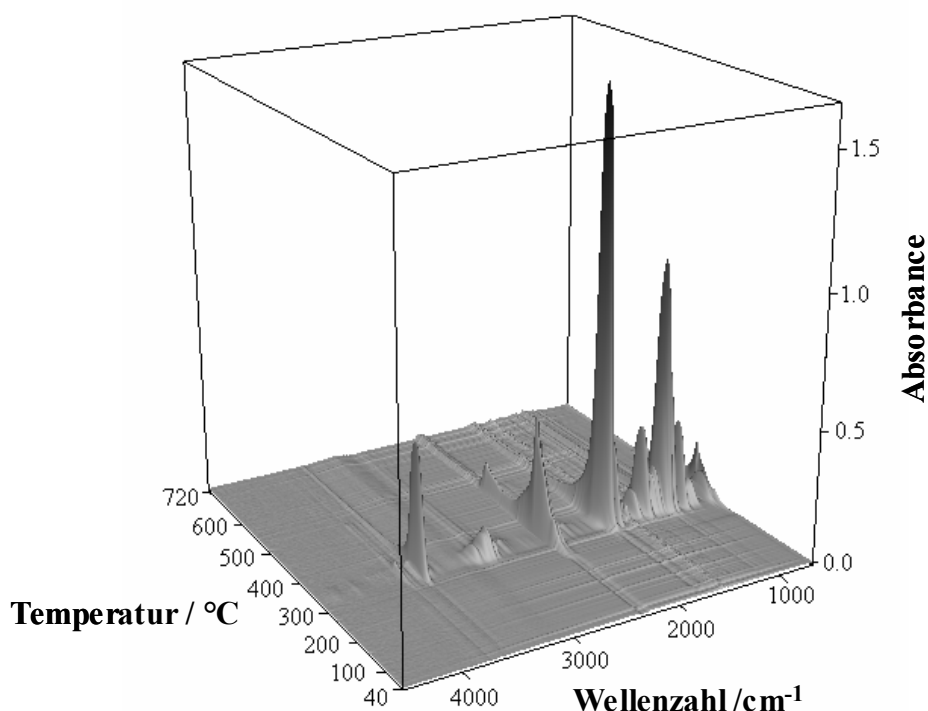


Abbildung 107: 3D FT-IR Spektren zum thermischen Abbau von *P*(HB-co-6HHx) (*P*6HHx=11,6 mol%) in O₂ Umgebung

4.3.6 Abhängigkeit der thermischen Zersetzung von Poly(ϵ -caprolacton) Homopolymer in N₂ Umgebung vom Molekulargewicht

Einführung

In diesem Abschnitt wird die thermische Zersetzung von Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) Homopolymer in N₂ Atmosphäre in Abhängigkeit vom Molekulargewicht untersucht. Für diese Untersuchungen stand das PCL ($M_n=10000$ g/mol) und das PCL ($M_n=80000$ g/mol) zur Verfügung. Der thermische Abbau erfolgte in einem Temperaturbereich von 40-720 °C mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute.

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen von PCL ($M_n=10000$ g/mol)

Bei der thermischen Untersuchung wurde für das PCL eine Schmelztemperatur von etwa 65 °C gefunden. Anhand von Abbildung 108 kann für die Zersetzung eine Onset-Temperatur von etwa 280 °C ermittelt werden. Die TGA-Kurve zeigt zwei Stufen, denen Peaks im Gram Schmidt Diagramm bei vergleichbaren Temperaturen entsprechen. Der Peak im Gram

Schmidt Diagramm bei etwa 420 °C weist zudem eine Schulter bei ca. 470 °C auf, was auf eine weitere Zersetzung der entstandenen Abbauprodukte hindeutet (Abbildung 108).

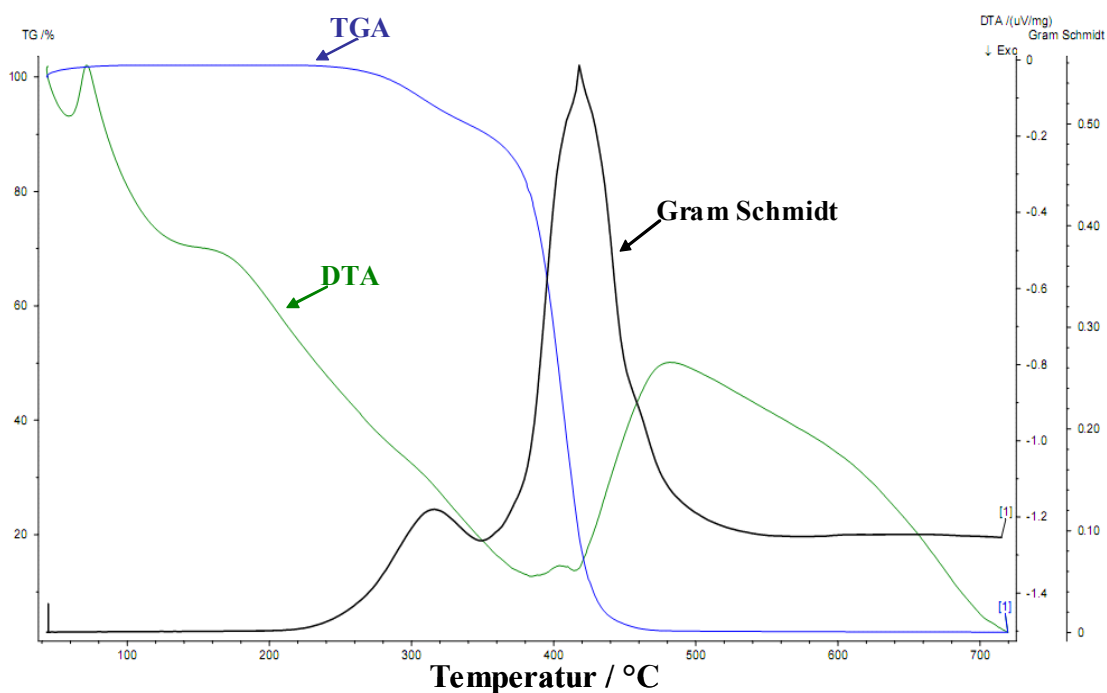


Abbildung 108: *TGA*, *DTA* und Gram Schmidt Kurven für die thermische Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in N_2 Umgebung im Temperaturbereich 40-720 °C

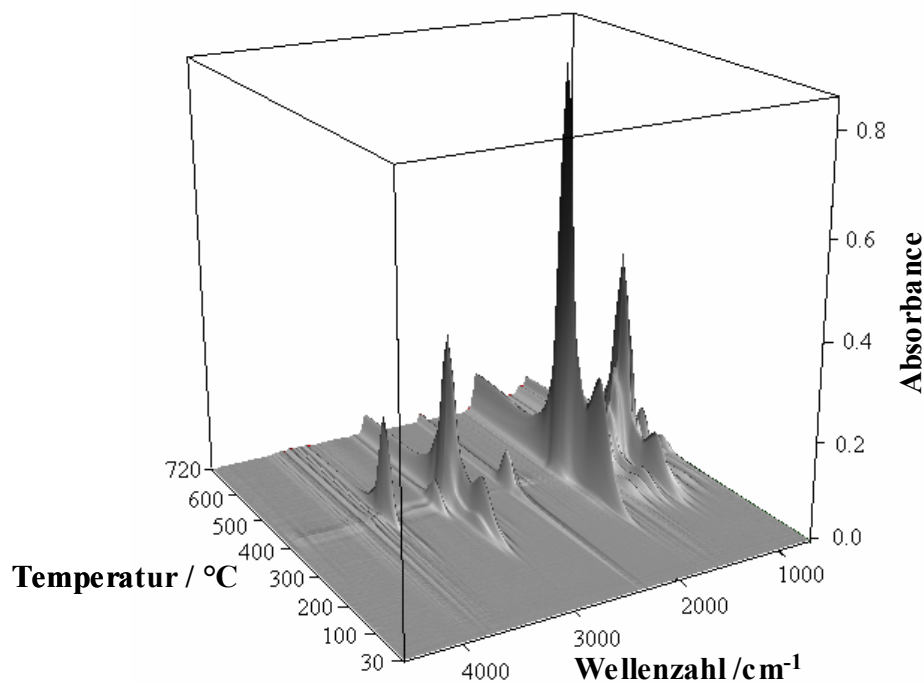


Abbildung 109: 3D FT-IR Spektren der Abbauprodukte von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in Stickstoff Umgebung im Temperaturbereich 40-720 °C.

Der Abbildung 109 ist zu entnehmen, dass bei etwa 260 °C die ersten Abbauprodukte für PCL in N₂ Umgebung detektiert werden. Um die spektralen Unterschiede besser zu analysieren wurden die FT-IR Spektren bei 310, 420 und 470 °C aus dem 3D Plot extrahiert (Abbildung 110) und anhand ihrer Absorptionsbanden interpretiert.

Bei der thermischen Zersetzung von PCL wird zuerst ϵ -Caprolacton (s. Vergleichsspektrum im Anhang) gebildet, wobei maximale Intensitäten bei etwa 310 °C beobachtet werden. ϵ -Caprolacton kann anhand der folgenden Absorptionsbanden identifiziert werden: $\nu(\text{CH}_2)$ 2944 cm⁻¹, $\nu(\text{C=O})$ 1775 cm⁻¹ (Lactone mit 7 Ringatomen), $\delta(\text{CH}_2)$ 1455 cm⁻¹ und $\delta(\text{C-O})$ 1162 cm⁻¹.

Ab etwa 420 °C lässt sich als weiteres Abbauprodukt die 5-Hexensäure nachweisen (Vergleichsspektrum im Anhang). Diese zeigt charakteristische Absorptionsbanden bei: $\nu(\text{OH})$ 3577 cm⁻¹, $\nu(=\text{CH}_2)$ 3088 cm⁻¹, $\nu(\text{CH}_2)$ 2944 cm⁻¹, $\nu(\text{C=O})$ 1772 cm⁻¹, $\nu(\text{C=C})$ 1646 cm⁻¹, $\delta(\text{CH}_2)$ 1453 cm⁻¹, $\nu(\text{C-O})$ 1167 cm⁻¹ und $\gamma(\text{R-C=CH}_2)$ 1002 sowie 919 cm⁻¹. Des Weiteren kann als Zersetzungsprodukt Kohlenstoffdioxid mit den Absorptionen im Wellenzahlenbereich 2400-2273 cm⁻¹ detektiert werden.

Bei höheren Temperaturen werden die entstandenen Abbauprodukte des PCL unter Bildung von Wasser, Kohlenstoffdioxid und Methylpentanoat weiter zersetzt. Das extrahierte Spektrum bei 470 °C in Abbildung 110 zeigt neben Wasserdampf und CO₂ die charakteristischen Absorptionsbanden von Methylpentanoat (Vergleichsspektrum im Anhang). Methylpentanoat wird durch seine ausgeprägte $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande, die nach kleineren Wellenzahlen zu 1737 cm⁻¹ verschoben wird, identifiziert.

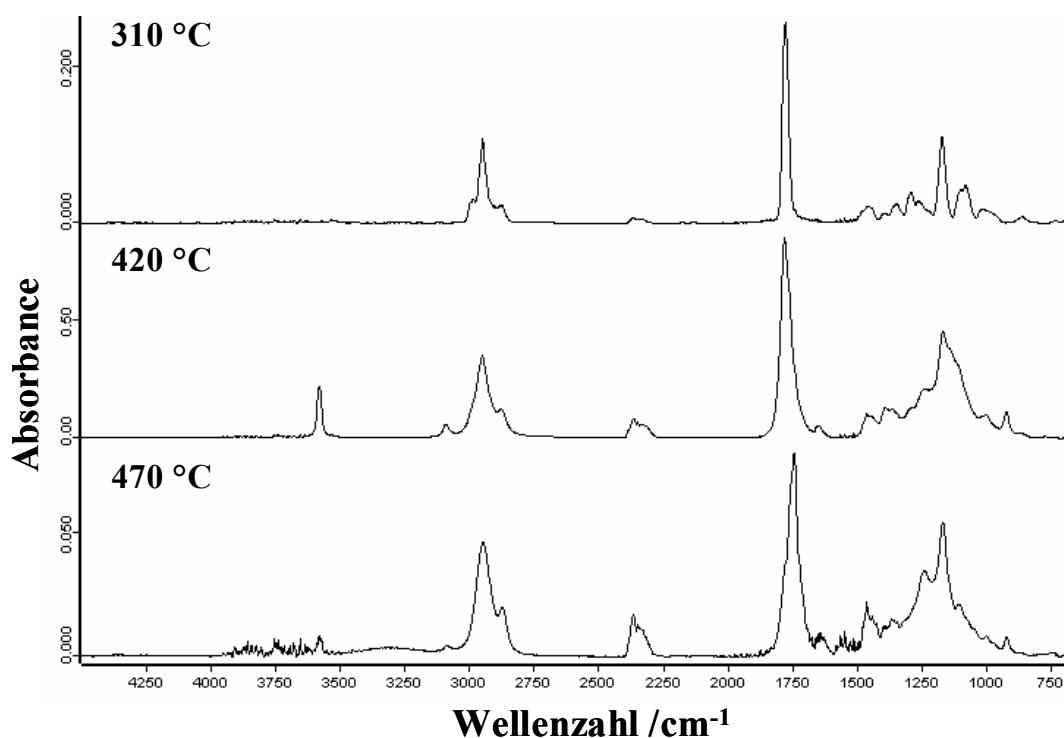


Abbildung 110: Bei 310, 420 und 470 °C extrahierte FT-IR Spektren während der Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in N_2 Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen von PCL ($M_n=80000$ g/mol)

PCL ($M_n=80000$ g/mol) zeigt einen Schmelzbereich von etwa 65 °C und im Unterschied zur Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) wird im Rahmen dieser Analyse nur eine Abbaustufe in der TGA-Kurve gefunden. Außerdem ist die Zersetzung des PCL mit dem höheren Molekulargewicht erst ab ca. 390 °C zu beobachten (Abbildung 111).

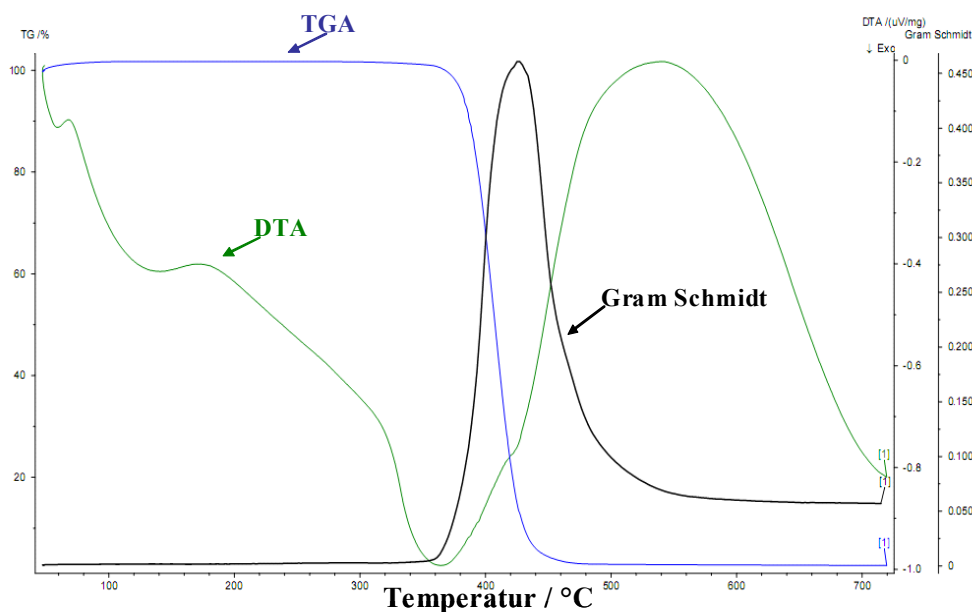


Abbildung 111: TGA, DTA und Gram Schmidt Kurven für die thermische Zersetzung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) in N_2 Umgebung im Temperaturbereich: 40-720 °C

Die Abbildung 112 zeigt, dass die meisten Abbauprodukte ab etwa 400 °C gebildet werden. Die spektrale Intensität für die gasförmigen Produkte erreicht ein Maximum bei 420 °C, dabei wird neben der 5-Hexensäure auch Kohlenstoffdioxid detektiert. Zur besseren Veranschaulichung sind die FT-IR Spektren bei 420 und 470 °C separat in Abbildung 113 aufgeführt.

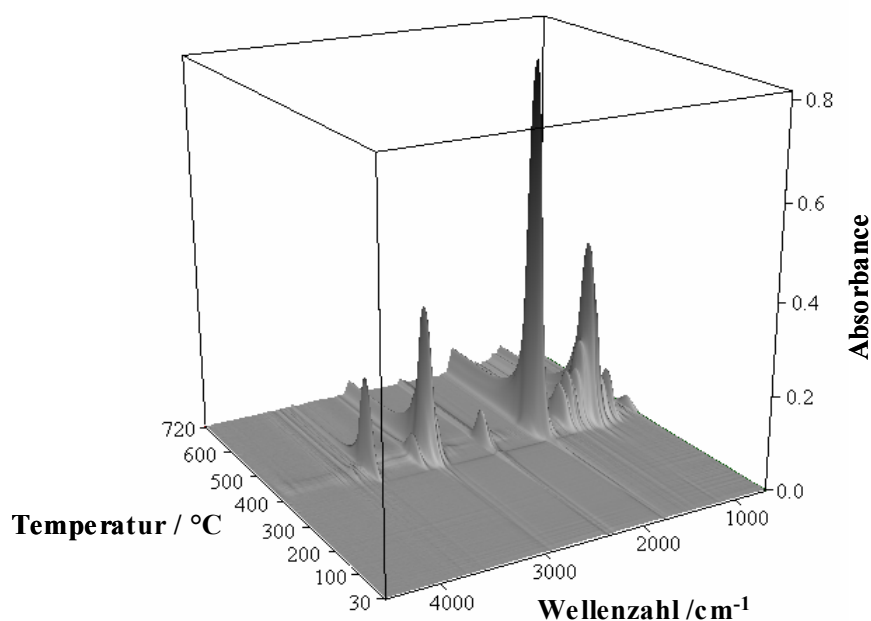


Abbildung 112: 3D FT-IR Spektren der Abbauprodukte während der thermischen Zersetzung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) in N_2 Umgebung

Ähnlich wie bei der thermischen Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) wird bei höheren Temperaturen die entstandene 5-Hexensäure (420 °C) in einem weiteren Schritt zu Wasser, Kohlenstoffdioxid und Methylpentanoat (470 °C) zersetzt. Das charakteristische FT-IR Spektrum bei 470 °C ist in der nachstehenden Abbildung 113 dargestellt.

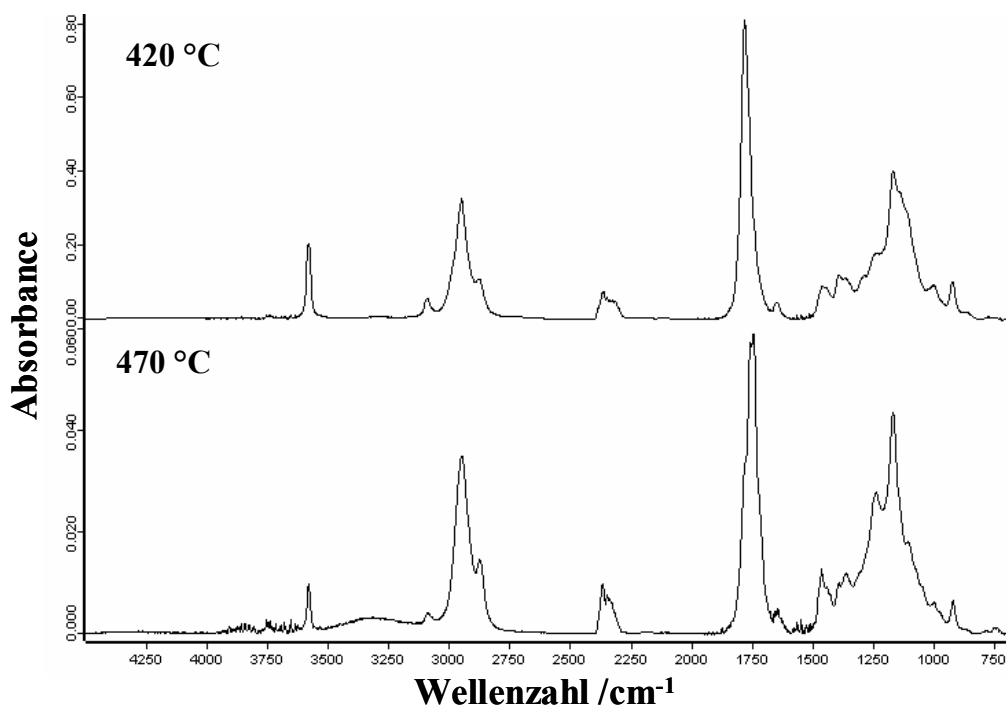


Abbildung 113: Bei 420 und 470 °C extrahierte FT-IR Spektren während der Zersetzung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) in N_2 Umgebung

Zusammenfassung

Für die thermische Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) und PCL ($M_n=80000$ g/mol) konnten zwei verschiedene Abbauprozesse gefunden werden. Die Ergebnisse aus vorangegangenen Arbeiten^[50, 81-83] über den thermischen Abbau in N_2 Umgebung wurden nicht bestätigt, so dass im Rahmen der TGA/DTA/FT-IR spektroskopischen Analyse erstmalig ein Zersetzungsprozess für die Homopolymere des PCL in Abhängigkeit vom Molekulargewicht aufgestellt werden kann.

Die folgende Abbildung zeigt eine schematische Darstellung für den thermischen Abbau von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in Stickstoff Umgebung. Im ersten Schritt wird bei etwa 310 °C aus dem PCL Homopolymer durch Depolymerisation das ϵ -Caprolacton gebildet. Als Folge der erhöhten Anzahl an Kettenendgruppen im PCL ($M_n=10000$ g/mol) wird dieser Mechanismus begünstigt.

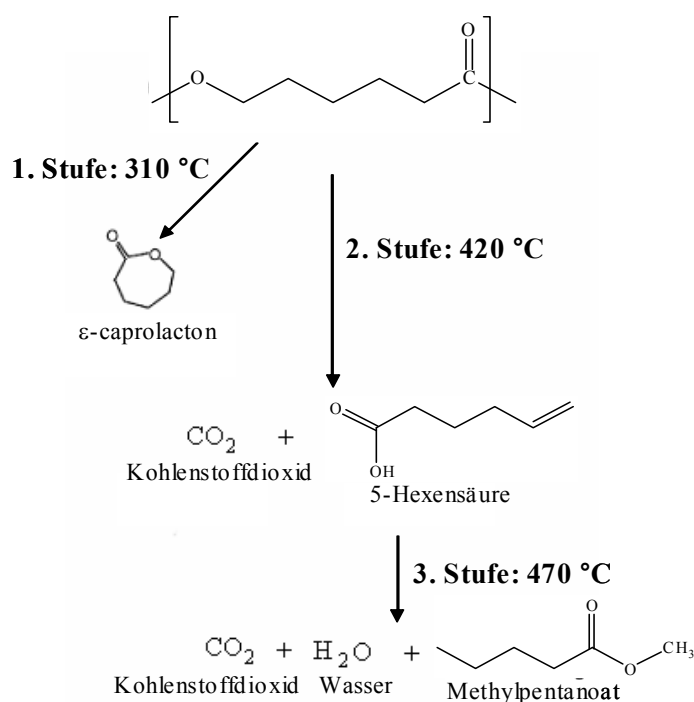


Abbildung 114: Zersetzungsmechanismus von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in N_2 Umgebung

Ab einer Temperatur von 420 °C bilden sich zusätzlich die 5-Hexensäure und Kohlenstoffdioxid. Bei höheren Temperaturen (ca. 470 °C) lassen sich Methylpentanoat und Wasser nachweisen.

Für den thermischen Abbau von PCL ($M_n=80000$ g/mol) konnte die erste Stufe, die Bildung des ϵ -Caprolacton nicht nachgewiesen werden. Dies ist im Wesentlichen auf die vergleichsweise geringe Anzahl an Polymerendgruppen (-OH, -COOH) bei dem hohen Molekulargewicht ($M_n(\text{PCL})=80000$ g/mol) zurückzuführen. Die thermische Zersetzung wird erst bei 400 °C beobachtet und verläuft dann ununterscheidbar vom Abbau des PCL ($M_n=10000$ g/mol). Neben 5-Hexensäure und Kohlenstoffdioxid werden auch Wasser und Methylpentanoat nachgewiesen. Im Folgenden wird schematisch der Zersetzungsmechanismus von PCL ($M_n=80000$ g/mol) gezeigt.

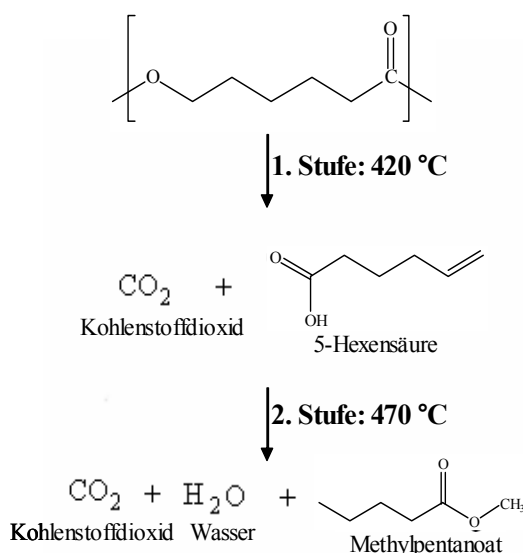


Abbildung 115: Abbaumechanismus für die thermische Zersetzung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) in N_2 Umgebung

4.3.7 Abhängigkeit der thermischen Zersetzung vom Molekulargewicht des Poly(ϵ -caprolacton) Homopolymeres in O_2 -Umgebung

Einführung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des Molekulargewichts des PCL Homopolymeres auf die thermische Zersetzung in Sauerstoff Umgebung diskutiert. Als untersuchte Polymere stehen PCL ($M_n=10000$ g/mol) und PCL ($M_n=80000$ g/mol) zur Verfügung.

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen von PCL ($M_n=10000$ g/mol)

Bei der thermischen Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) wurde eine Onset-Temperatur von 250 °C ermittelt. Anhand der TGA-Kurve verläuft die Zersetzung in drei Stufen, mit den dazugehörigen Peaks bei den entsprechenden Temperaturen in der Gram Schmidt Kurve. Dieser dreistufige Zersetzungsprozess wird ebenfalls durch die Bildung der 1. Ableitung der TGA-Kurve unterstützt (Abbildung 117). Die thermische Zersetzung weist zudem auf eine stark exotherme Reaktion hin (Abbildung 116). Im Unterschied zum thermischen Abbau in Stickstoff Umgebung findet unter Sauerstoff Atmosphäre eine vollkommen andere Zersetzung statt. So wird weder das ϵ -Caprolacton noch die 5-Hexensäure oder das Methylpentanoat gebildet. Anhand der FT-IR Spektren im 3D Plot (Abbildung 118) werden die ersten

Zersetzungsprodukte bei etwa 250 °C detektiert und erreichen eine maximale spektrale Intensität bei etwa 350 °C.

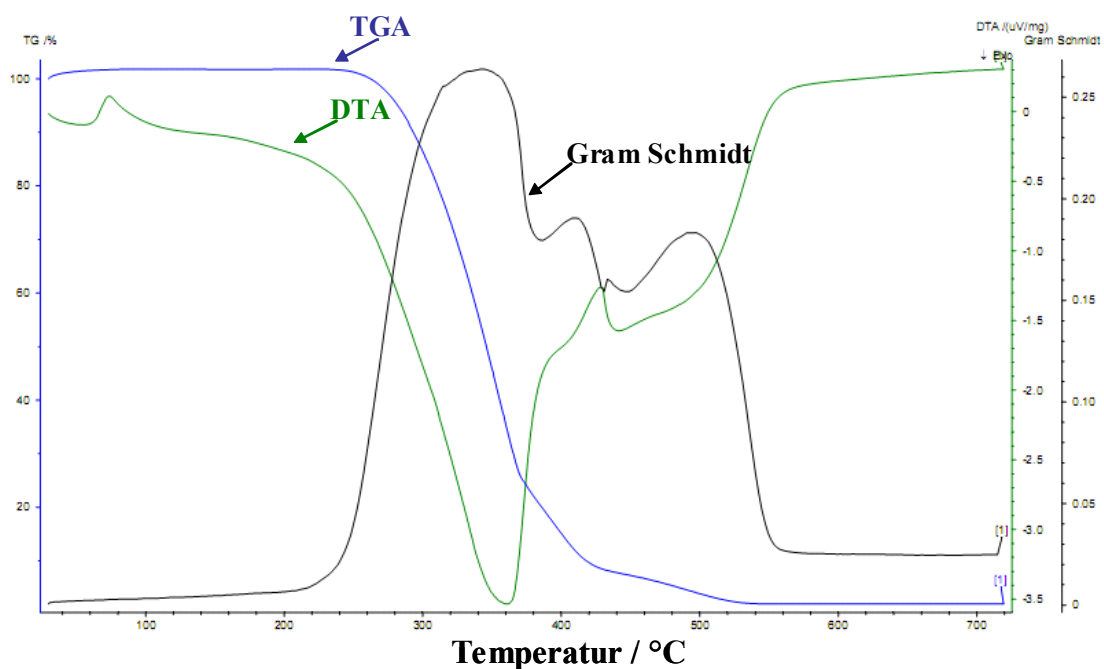


Abbildung 116: TGA, DTA und Gram Schmidt Diagramm für den thermischen Abbau von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in O_2 Umgebung im Temperaturbereich 30-720 °C.

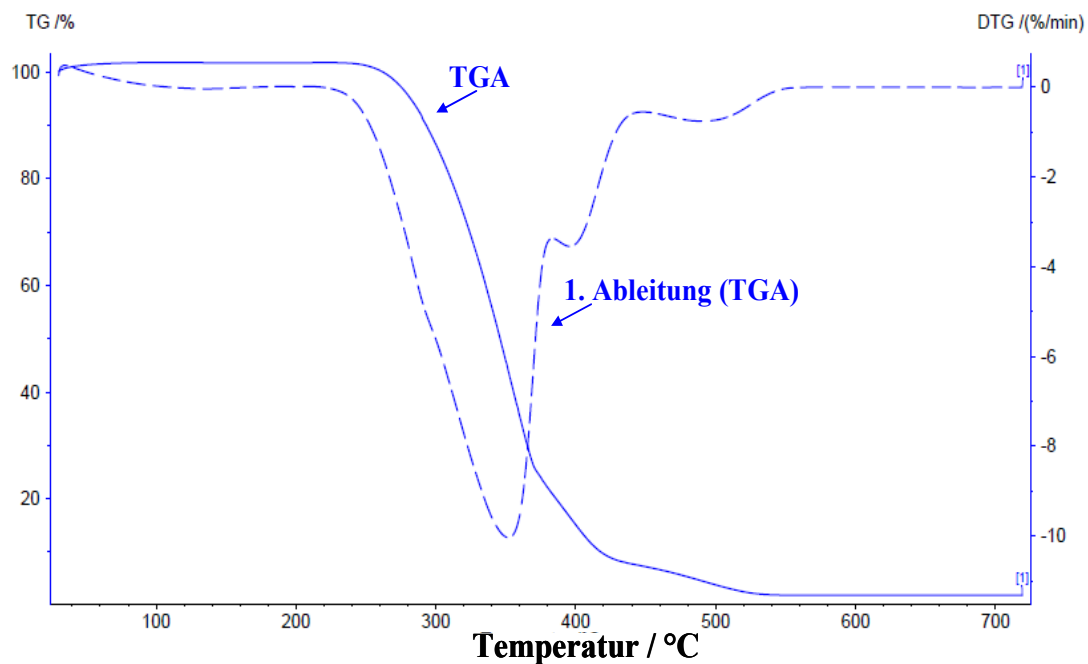


Abbildung 117: TGA Kurve und deren 1. Ableitung für den thermischen Abbau von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in O_2 Atmosphäre im Temperaturbereich 30-720 °C

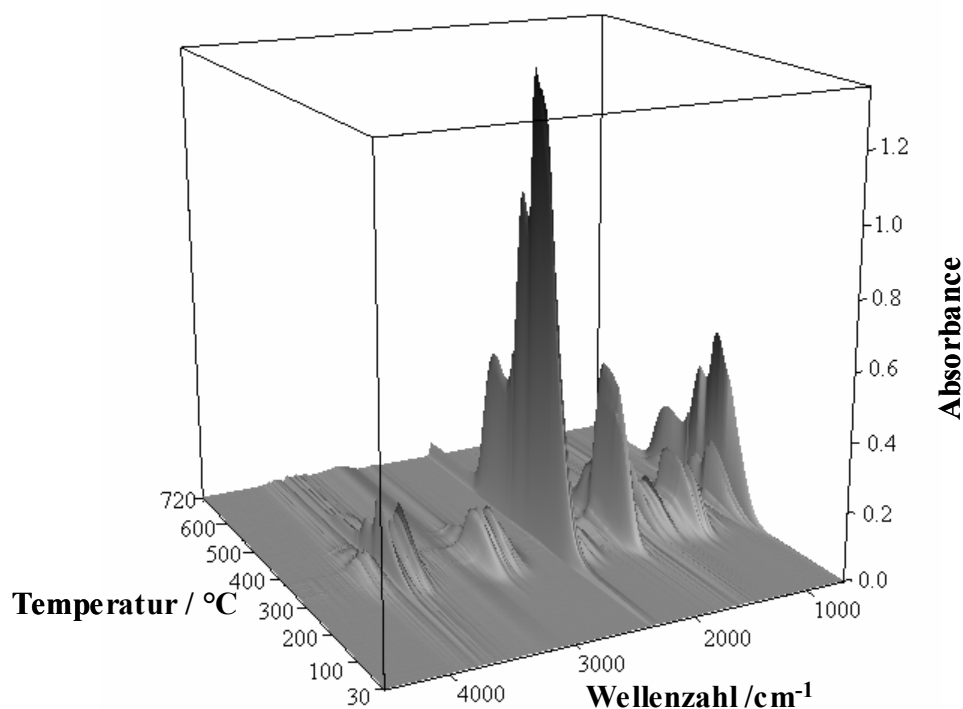


Abbildung 118: 3D FT-IR Spektren der Abbauprodukte während der Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in O_2 Umgebung im Temperaturbereich 30-720 °C

Zur weiteren Interpretation wurden die FT-IR Spektren bei 356, 410 und 490 °C extrahiert und anhand ihrer charakteristischen Absorptionsbanden ausgewertet. Als Hauptabbauprodukt bei der Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) wurde Kohlenstoffdioxid mit den entsprechenden Banden bei etwa 3750-3500 cm⁻¹, 2350 cm⁻¹ und 670 cm⁻¹ ermittelt. Daneben konnten Wasserdampf, Kohlenstoffmonoxid (2176 und 2118 cm⁻¹) sowie kurzkettige Carbonsäuren ($\nu(\text{CH})$ und $\nu(\text{C=O})$) als Abbauprodukte gefunden werden.

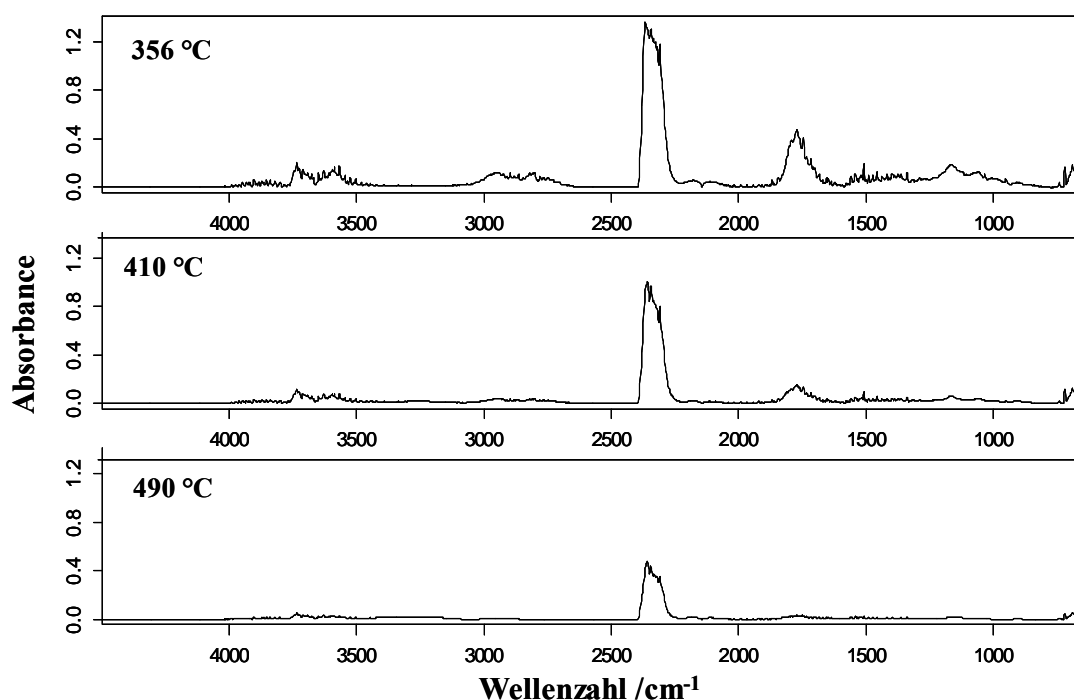


Abbildung 119: Bei 356, 410 und 490 °C extrahierte FT-IR Spektren während der Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) in Sauerstoff Umgebung

TGA/DTA/FT-IR Untersuchungen von PCL ($M_n=80000$ g/mol)

Bei der thermischen Untersuchung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) in Sauerstoff Umgebung wurden vergleichbare Ergebnisse wie bei der Zersetzung von PCL ($M_n=10000$ g/mol) gefunden. Demzufolge verläuft der thermische Abbau ebenfalls in drei Stufen. Nach TGA konnte der Zersetzungsbeginn bei 250 °C ermittelt werden (Abbildung 120).

Die im Rahmen der thermischen Untersuchung aufgenommenen 3D FT-IR Spektren weisen die gleichen Abbauprodukte wie bei der Messung des PCL ($M_n=10000$ g/mol) auf. So können auch hier anhand der Absorptionsbanden Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Wasser und kurzkettige Carbonsäuren identifiziert werden.

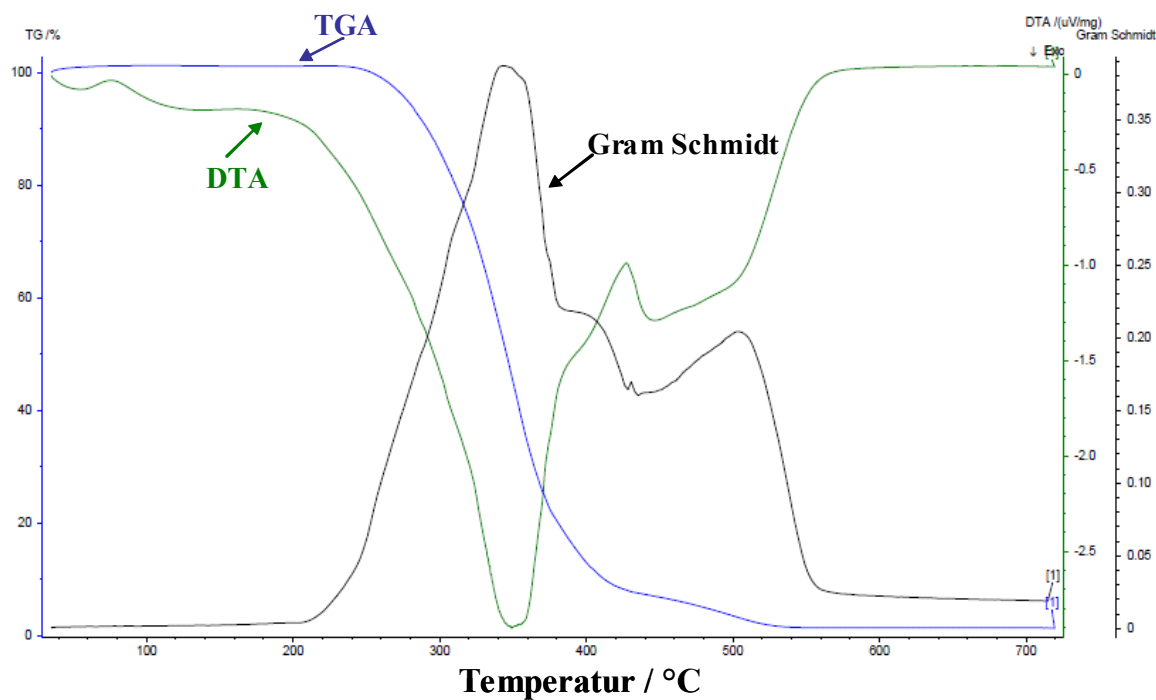


Abbildung 120: TGA, DTA und Gram Schmidt Kurven für die Zersetzung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) in O_2 Umgebung im Temperaturbereich 30-720 °C

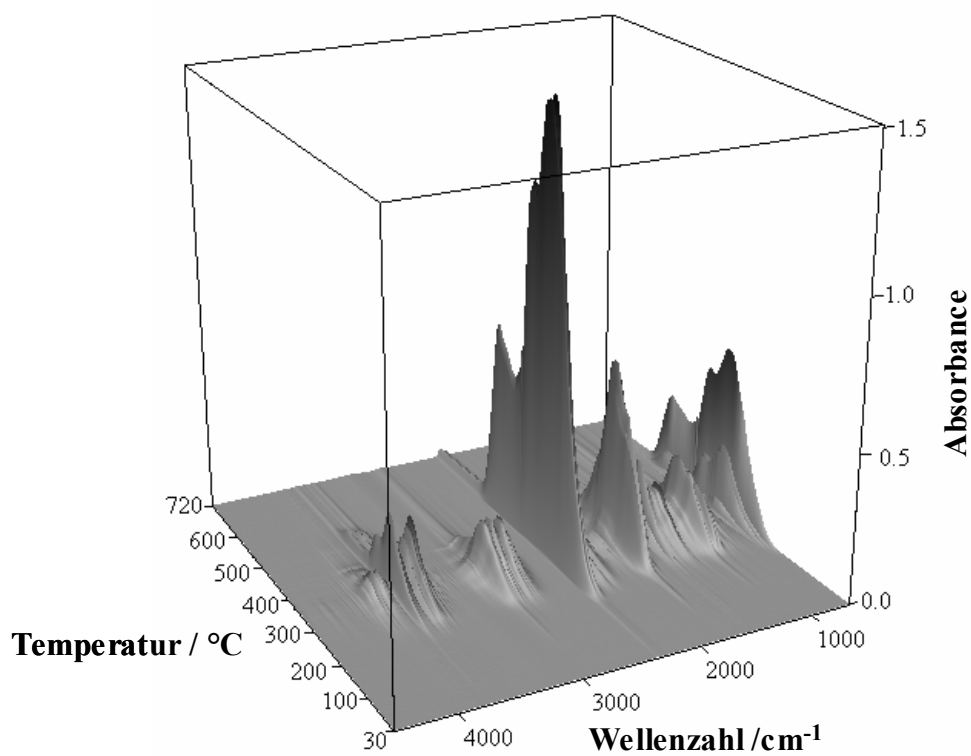


Abbildung 121: 3D FT-IR Spektren der gebildeten Abbauprodukte während der Zersetzung von PCL ($M_n=80000$ g/mol) in O_2 Umgebung im Temperaturbereich 30-720 °C

Zusammenfassung

Unabhängig vom Molekulargewicht des PCL Homopolymeres findet die gleiche thermische Zersetzung in Sauerstoff Umgebung statt. Dabei werden die ersten Zersetzungsprodukte bei 250 °C detektiert. Neben dem Hauptabbauprodukt Kohlenstoffdioxid konnten Kohlenstoffmonoxid, Wasser und auch kurzkettige Carbonsäuren charakterisiert werden. Die nachstehende Abbildung stellt schematisch den Abbauprozess des PCL Homopolymeres in O₂ Umgebung dar.

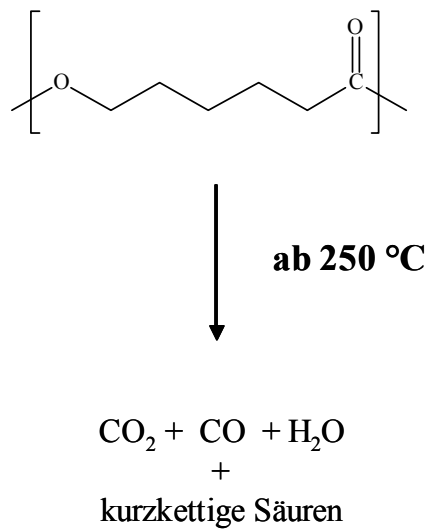


Abbildung 122: Zersetzungsprozess von PCL in O₂ Umgebung

4.4 Bildgebende FT-IR Spektroskopie und DSC Untersuchungen

Durch Anwendung der bildgebenden FT-IR Spektroskopie werden in diesem Abschnitt Erkenntnisse über die räumliche Verteilung der kristallinen Bereiche in PHB Polymerfilmen sowie in Copolymeren auf PHB Basis gewonnen. Die Ergebnisse werden auch durch Vergleich mit vorherigen DSC Untersuchungen unterstützt. Außerdem wird mittels der bildgebenden FT-IR Spektroskopie die Verträglichkeit von PHB und PCL in Polymerblends in Abhängigkeit des Molekulargewichts von PCL bestimmt. In diesem Zusammenhang hat sich diese Analysetechnik schon in der Vergangenheit^[84-86] zur Bestimmung der Phasenseparation in Polymermischungen als sehr nützlich erwiesen.

4.4.1 Kristallinität von Poly(3-hydroxybutyrat) und deren Copolymeren

KRISTALLINITÄT VON PHB

Zur Bestimmung der räumlichen Verteilung der kristallinen Bereiche in PHB Folien wurde ein Polymerfilm mit einer Schichtdicke von etwa 7 μm hergestellt. Dieser wurde im Anschluss in Transmission in einem Messareal von 260 x 260 μm^2 mit 15 facher Vergrößerung analysiert. Aufgrund einer starken Verschiebung der Basislinien der aufgenommenen FT-IR Spektren des gesamten Messareals im Wellenzahlbereich von 1700-950 cm^{-1} wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Anschließend wurde für die FT-IR spektroskopische Bildgebung der gemessenen Daten ein Kristallinitätsindex ($A_{\text{krist}}/A_{\text{am}}$) der kristallinen Bande bei 1229 cm^{-1} und der amorphen Bande bei 1183 cm^{-1} bestimmt (Abbildung 123). Die entsprechenden Integrationsparameter sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7: Integrationsparameter der kristallinen und amorphen Absorptionsbanden des PHB Homopolymers für die Bestimmung des Kristallinitätsindizes ($A_{\text{krist}}/A_{\text{am}}$)

Absorptionsbande	Integrationsbereich / cm^{-1}	Basislinienpunkte / cm^{-1}
Kristalline Bande (1229 cm^{-1})	1241-1218	1500-1000
Amorphe Bande (1183 cm^{-1})	1198-1173	1500-1000

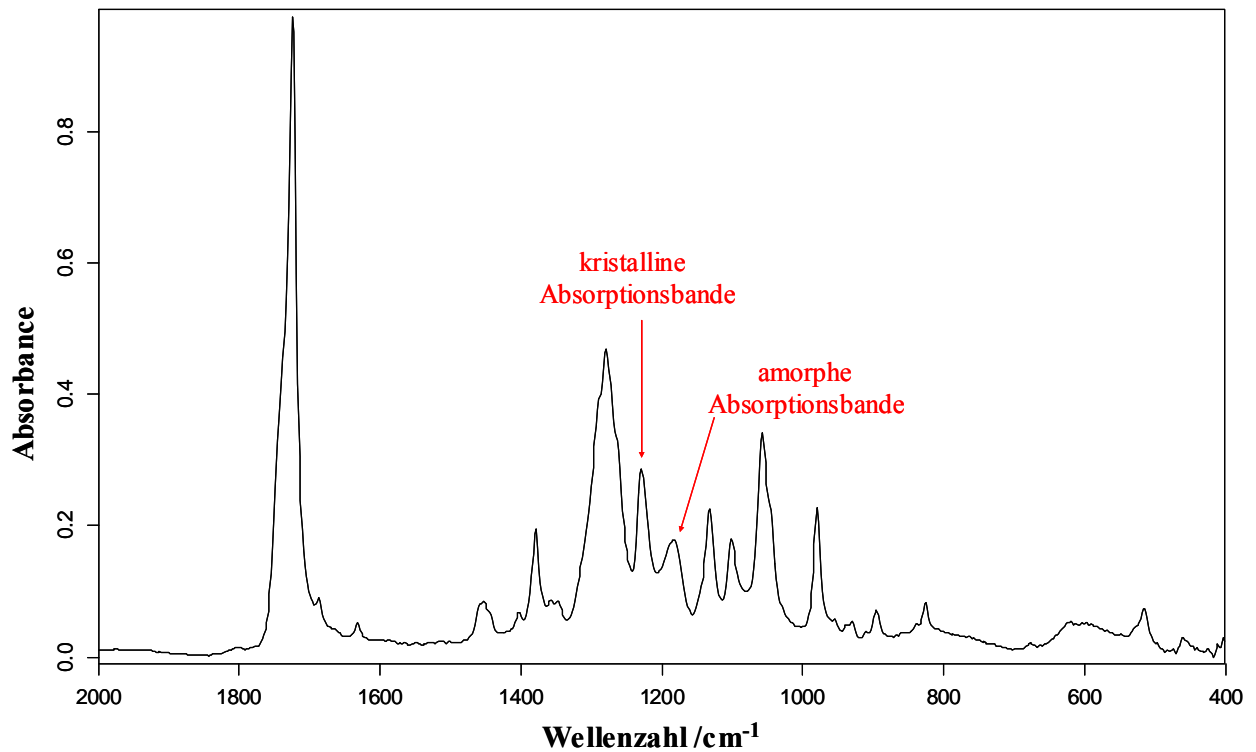


Abbildung 123: FT-IR Spektrum von PHB bei Raumtemperatur

In Abbildung 124 ist das DSC-Diagramm eines PHB-Films im Temperaturbereich von 0-300 °C aufgeführt. Anhand dieser DSC-Messung konnte mit der in der Literatur für 100 % kristallines PHB angegebenen Schmelzenthalpie von 146 J/g^[87] für PHB eine Kristallinität von 63,4 % ermittelt werden. Im nächsten Schritt wurde der Kristallinitätsindex dieses Polymerfilms aus einem konventionell gemessenen FT-IR Spektrum bestimmt und diesem Kristallinitätsindexwert von 1,07 eine Kristallinität von 63,4 % zugewiesen. Daraus konnte die räumliche Verteilung der kristallinen Bereiche in FT-IR Images bestimmt werden (Abbildung 125).

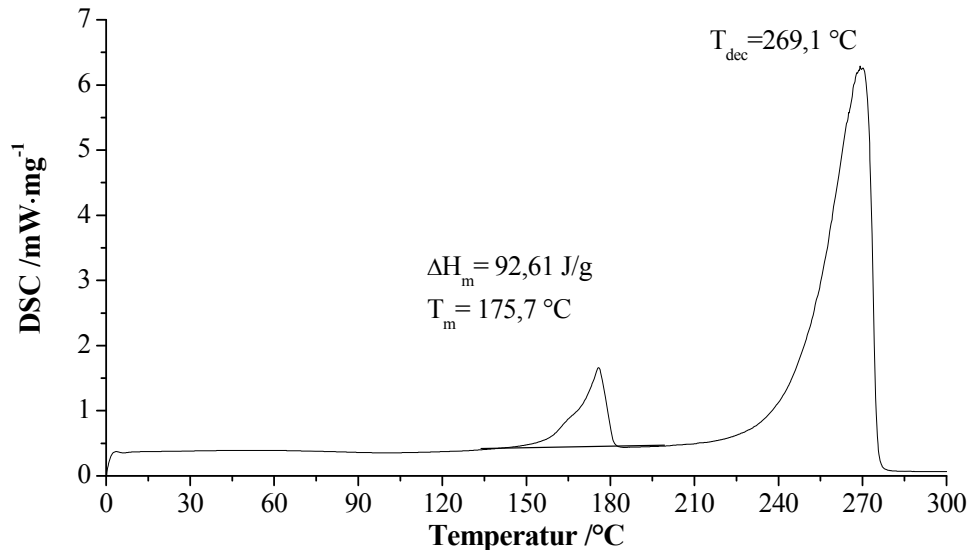


Abbildung 124: DSC-Diagramm eines PHB Polymerfilms im Temperaturbereich von 0-300 °C (Aufheizrate von 10 K/min)

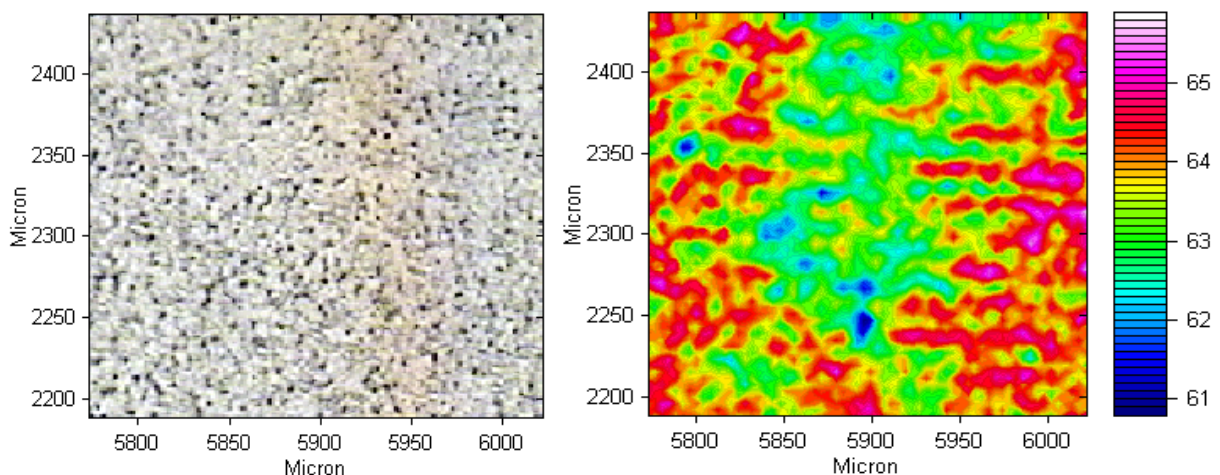


Abbildung 125: Visuelle Aufnahme (links) und FT-IR Image (rechts) der Kristallinitätsverteilung eines PHB Polymerfilms (Kontur in % Kristallinität)

In dem untersuchten PHB-Film wurde eine Kristallinität von etwa 61-66 % festgestellt. Durch die farbliche Abstufung (rot und blau) des FT-IR Bildes kann zwischen stärker und geringer kristallinen Bereichen unterschieden werden. Dabei lässt sich jedoch keine eindeutige Trennung zwischen kristallinen und amorphen Bereichen finden. So zeigt auch das visuelle Bild (links) in Abbildung 125 eine homogene Verteilung. Dies ist im Wesentlichen auf die laterale Auflösung zurückzuführen. Da die FT-IR Spektren in Transmission in einem Messareal von $260 \times 260\text{ }\mu\text{m}^2$ aufgenommen wurden, kann bestenfalls eine Auflösung von $10\text{ }\mu\text{m}$ erzielt werden. So lässt sich schließen, dass die Heterogenität zwischen kristallinen

und amorphen Bereichen in einem Größenbereich ($<15\ \mu\text{m}$) vorliegt, der durch diese Messbedingungen mit der FT-IR Bildgebung nicht nachgewiesen werden kann.

Kristallinität der PHB Copolymere

In Analogie zur Bestimmung des räumlichen Ordnungszustandes im PHB Homopolymer mittels bildgebender FT-IR Messungen, wird auch die räumliche Verteilung der kristallinen Bereiche von P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%), P(HB-co-HO) (PHO=4,6 mol%) und P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,6 mol%) bestimmt. Aufgrund der gleichen Absorptionsbanden in den FT-IR Spektren kann auch bei der Analyse der PHB Copolymere für die kristallinen Bereiche die Bande bei $1229\ \text{cm}^{-1}$ und für die amorphen Bereiche die Bande bei $1183\ \text{cm}^{-1}$ zur Auswertung herangezogen werden (Integrationsparameter: Tabelle 7). So wird anhand von DSC-Untersuchungen der Copolymere eine durchschnittliche Kristallinität berechnet und diese dem Kristallinitätsindex ihrer konventionellen FT-IR Spektren zugewiesen. Daraus wird im Dreisatzverfahren die Skalierung der FT-IR Images in % Kristallinität umgerechnet.

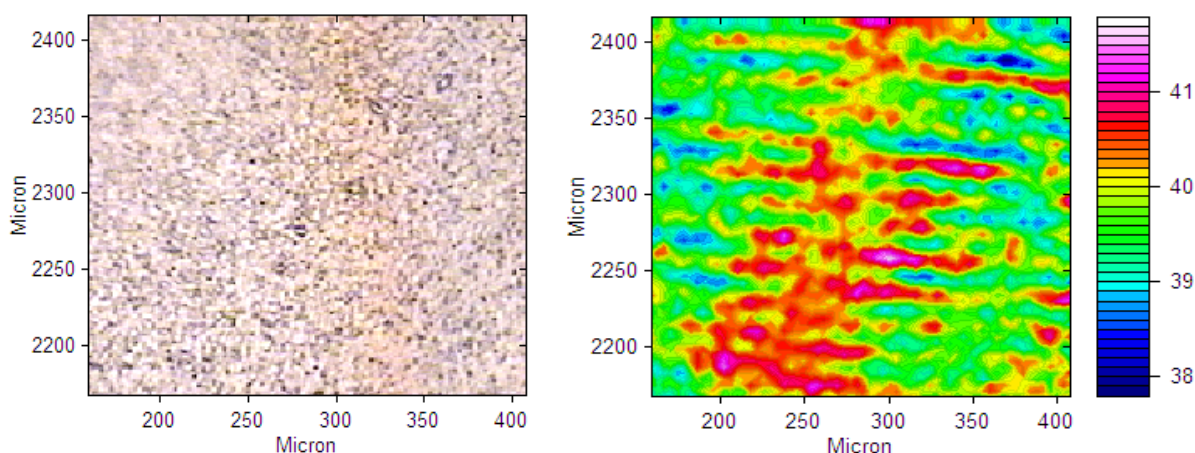


Abbildung 126: Visuelle Aufnahme (links) und FT-IR Image (rechts) der räumlichen Kristallinitätsverteilung eines P(HB-co-HV) (PHV=27,7 mol%) Polymerfilms (Kontur in % Kristallinität)

Beim P(HB-co-HV) mit einem PHV-Anteil von 27,7 mol% variiert die räumliche Verteilung der Kristallinität zwischen 38-42 % (Abbildung 126). Diese Werte stimmen mit der Literatur^[88] gut überein, da dort eine Kristallinität von 45 % angegeben wird. Darüber hinaus kann wie beim PHB Homopolymer nicht eindeutig zwischen kristallinen und amorphen Regionen unterschieden werden, da deren räumliche Verteilung weitgehend homogen ist.

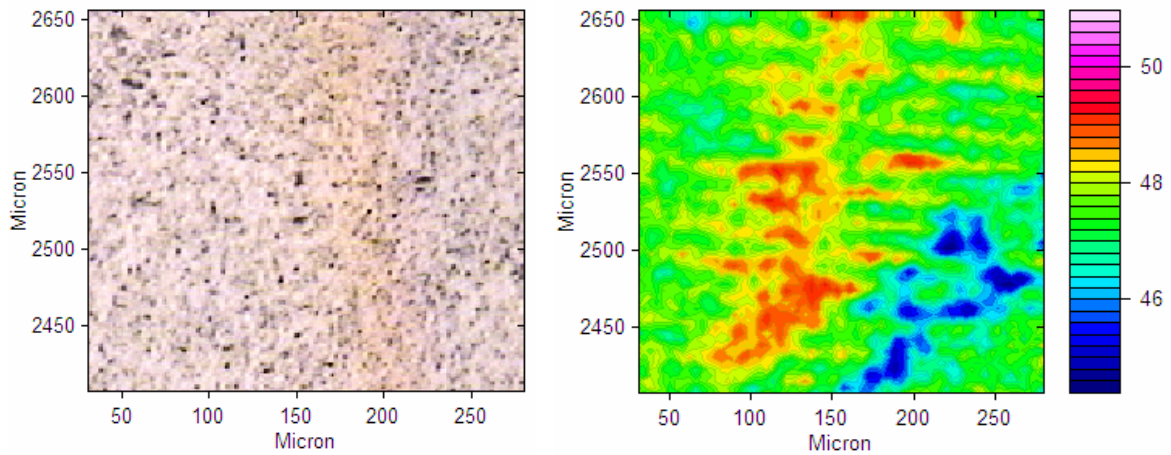


Abbildung 127: Visuelle Aufnahme (links) und FT-IR Image (rechts) der räumlichen Kristallinitätsverteilung eines P(HB-co-HO) (PHO=4,6 mol%) Polymerfilms (Kontur in % Kristallinität)

Für einen P(HB-co-HO) (PHO=4,6 mol%) Polymerfilm wird eine Kristallinität von 45-50 % festgestellt; auch hier stimmt dieser Wert mit dem angegebenen Literaturwert^[17] von 52 % gut überein. Jedoch kann hier ebenfalls keine eindeutige Separation von kristallinen und amorphen Domänen bestimmt werden und es lassen sich nur die etwas stärker kristallinen Bereiche von den schwächer kristallinen unterscheiden.

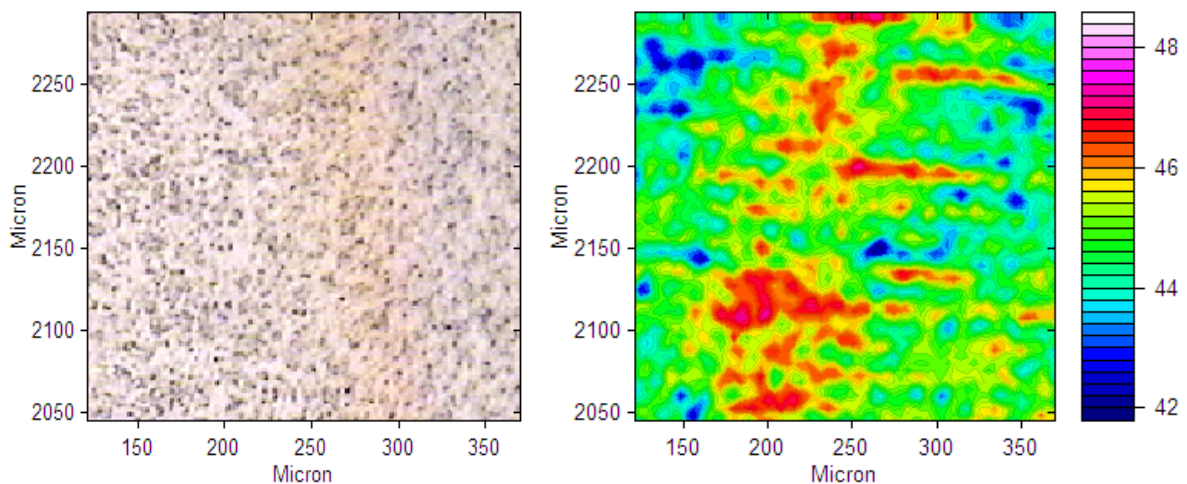


Abbildung 128: Visuelle Aufnahme (links) und FT-IR Image (rechts) der räumlichen Kristallinitätsverteilung eines P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,6 mol%)-Polymerfilms (Kontur in % Kristallinität)

In Abbildung 128 ist die räumliche Kristallinitätsverteilung eines P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,6 mol%) Polymerfilms dargestellt. Das Copolymer hat eine Kristallinität von 42-48 %.

Durch die bildgebende FT-IR Spektroskopie können nur leichte Kristallinitätsunterschiede in den untersuchten Arealen der Polymerfilme erkannt werden. Des Weiteren wird mit dieser Messmethodik auch eine geringere Kristallinität der Copolymere im Vergleich zum PHB Homopolymer gefunden und durch DSC Vergleichsmessungen unterstützt. Dies lässt sich im Wesentlichen damit erklären, dass die längeren Seitenketten der Copolymere zu einem geringeren Ordnungszustand führen.

4.4.2 PHB/PCL ($M_n(\text{PCL})=42000$ g/mol) Polymermischungen

Für die Untersuchungen der PHB/PCL ($M_n(\text{PCL})=42000$ g/mol) Blends wurden Polymerfilme mit Schichtdicken von 7-10 μm hergestellt. Die Zusammensetzung der Polymermischungen erstreckt sich bezogen auf PHB von 10 bis 90 %, mit einer Erhöhung um jeweils 10 %. Zur Darstellung der räumlichen Verteilung der PHB und PCL Polymerkomponenten in den entsprechenden Polymerblends im Messareal von $260 \times 260 \mu\text{m}^2$ müssen spezifische PHB- und PCL-Absorptionsbanden integriert und in einen Farbcode umgewandelt werden. Die nachstehende Abbildung 129 zeigt die Einzelspektren von PHB und PCL im Wellenzahlbereich von $1550\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$

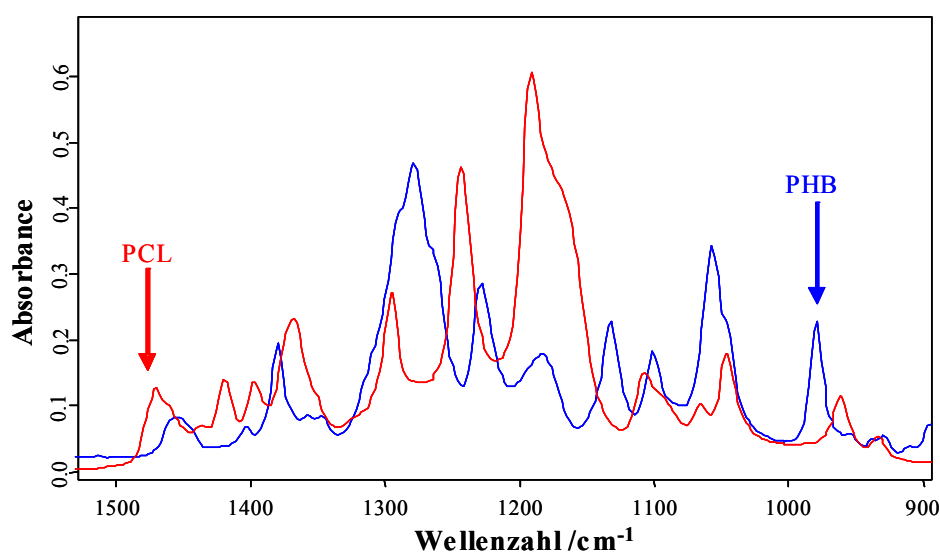


Abbildung 129: FT-IR Spektren der **PHB** und **PCL** Homopolymere im Wellenzahlbereich $1550\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$

So wird für die PCL-Komponente im PHB/PCL Blend die spezifische Absorptionsbande bei 1471 cm^{-1} und für PHB die Absorptionsbande bei 981 cm^{-1} zur Diskussion herangezogen. In Abbildung 130 ist das FT-IR Spektrum einer PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymermischung mit Akzentuierung der PHB- bzw. PCL-spezifischen Absorptionsbanden aufgeführt. Die Tabelle 8 gibt die Integrationsparameter der PHB bzw. PCL Absorptionsbanden zur Entwicklung der FT-IR Bilder wieder. Dabei wurde vor der Integration der PHB und PCL Absorptionsbanden eine Basislinienkorrektur für den Wellenzahlbereich von $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt.

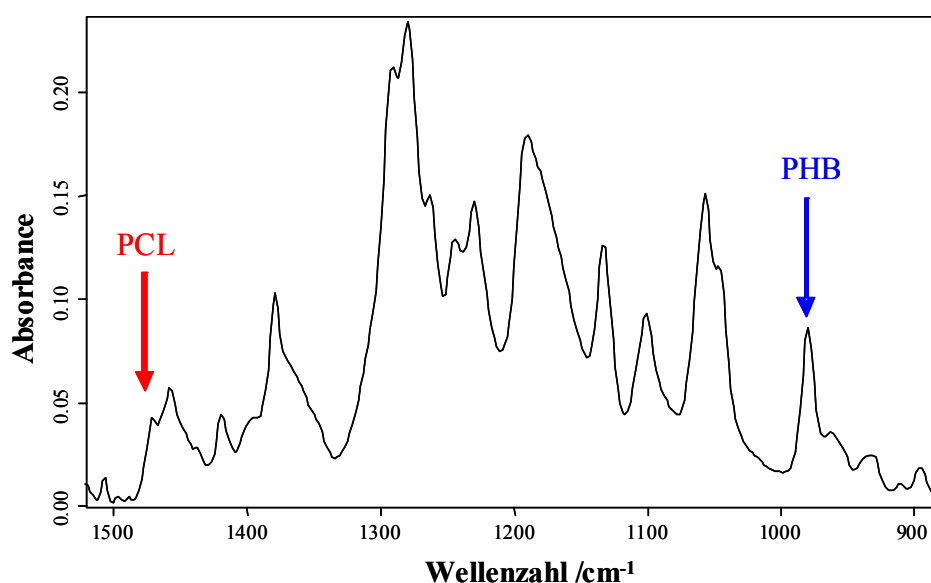


Abbildung 130: FT-IR Spektrum einer PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymermischung im Wellenzahlbereich von $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$

Tabelle 8: Integrationsparameter der PHB- und PCL spezifischen Absorptionsbanden

Polymerkomponente	Integrationsbereich $/\text{cm}^{-1}$	Basislinienpunkte $/\text{cm}^{-1}$
PHB (981 cm^{-1})	981-978	1000-920
PCL (1471 cm^{-1})	1480-1467	1485

In den folgenden Abbildungen 131-135 sind die visuellen Aufnahmen und die PHB- und PCL- spezifischen FT-IR Bilder ($260 \times 260\text{ }\mu\text{m}^2$) der verschiedenen PHB/PCL Polymermischungen dargestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

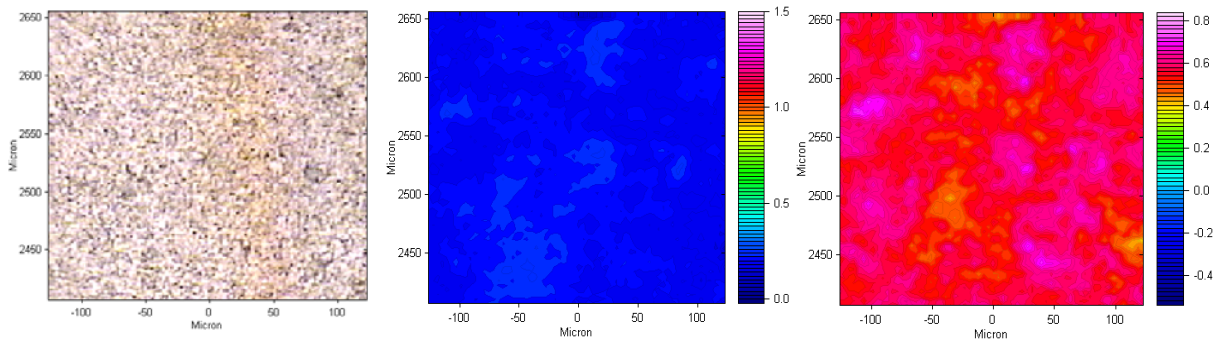


Abbildung 131: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (30:70 wt.%) Polymerblends

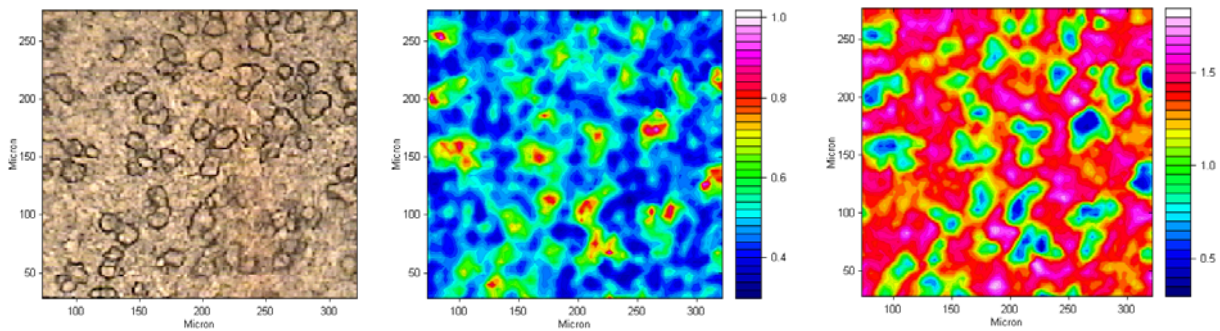


Abbildung 132: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (40:60 wt.%) Polymerblends

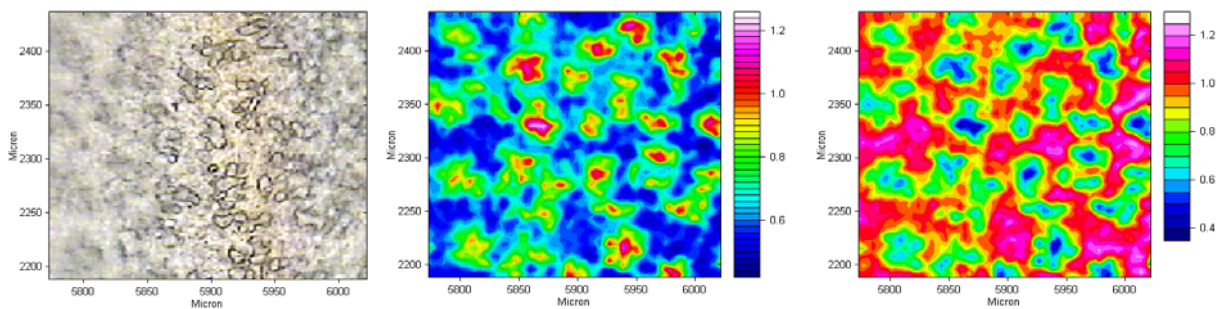


Abbildung 133: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymerblends

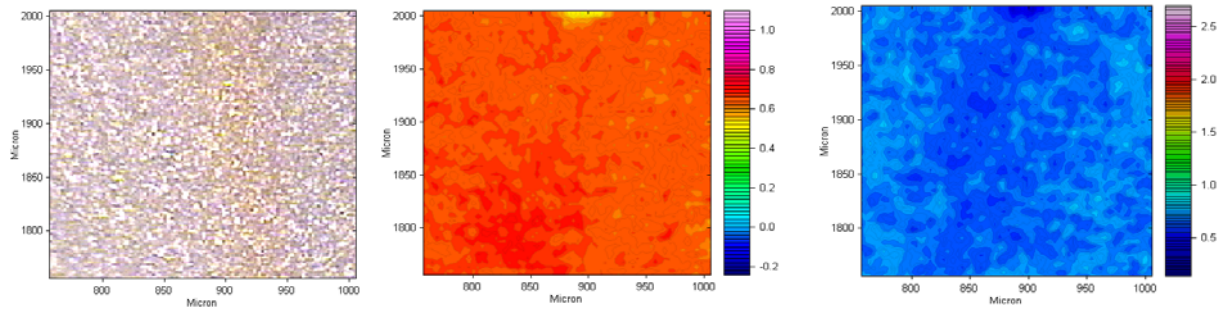


Abbildung 134: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (60:40 wt.%) Polymerblends

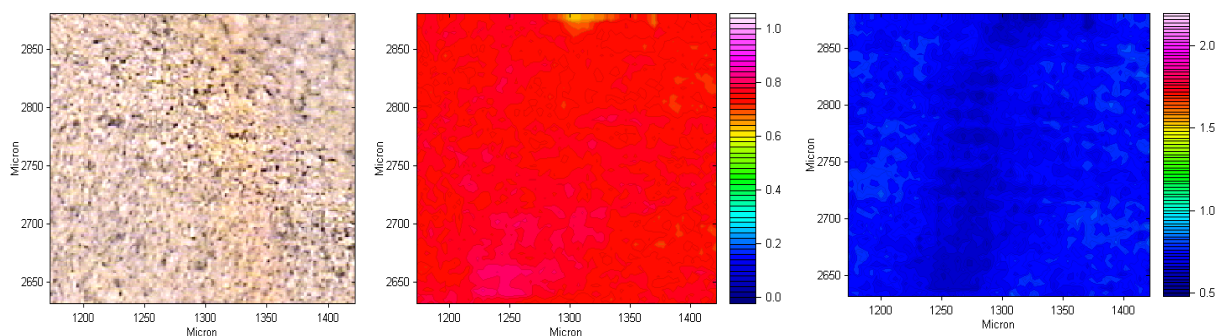


Abbildung 135: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (70:30 wt.%) Polymerblends

Anhand der visuellen Aufnahmen und der FT-IR Bilder ist eine Phasenseparation für die Polymerblends mit 40 und 50 wt.% PHB erkennbar. So kann in der visuellen Aufnahme eindeutig zwischen dunklen und hellen Bereichen differenziert werden. In den FT-IR Bildern stellt die Farbe rot eine hohe Konzentration und blau eine niedrige der jeweiligen Polymerkomponente dar. Hierdurch wird aus den FT-IR Bildern ersichtlich, dass PHB „Inseln“ mit Größen von etwa 20-25 μm in der PCL Polymermatrix ausbildet. Besonders bemerkenswert ist die Komplementarität der jeweiligen PHB- und PCL-typischen FT-IR Bilder. Die roten Bereiche im PHB-spezifischen FT-IR Image entsprechen den kleinen, dunkel umrandeten Regionen in der visuellen Aufnahme, wohingegen die hellen Regionen in den visuellen Aufnahmen der PCL-Polymermatrix zugeordnet werden können. Im Gegensatz dazu sind in den restlichen Polymermischungen anhand der visuellen und der FT-IR Bilder, die eine einheitliche Färbung zeigen, erkennbar, dass keine Phasenseparation auftritt und Einphasensysteme ausgebildet werden.

Für eine detaillierte Charakterisierung der Zusammensetzungen der PHB/PCL Polymermischungen wird eine Kalibration in Abhängigkeit des PHB Gehaltes entwickelt. So

werden die FT-IR Spektren mit der intensivsten Färbung aus den PHB- und PCL-spezifischen Bildern extrahiert und die PHB wie PCL Absorptionsbanden entsprechend der Parameter aus Tabelle 8 integriert. Im nächsten Schritt wird das Verhältnis der Integrationsflächen der PHB und PCL ($A_{\text{PHB}}/A_{\text{PCL}}$) Absorptionsbanden berechnet und als Funktion des PHB-Gehalts aufgetragen (Abbildung 136).

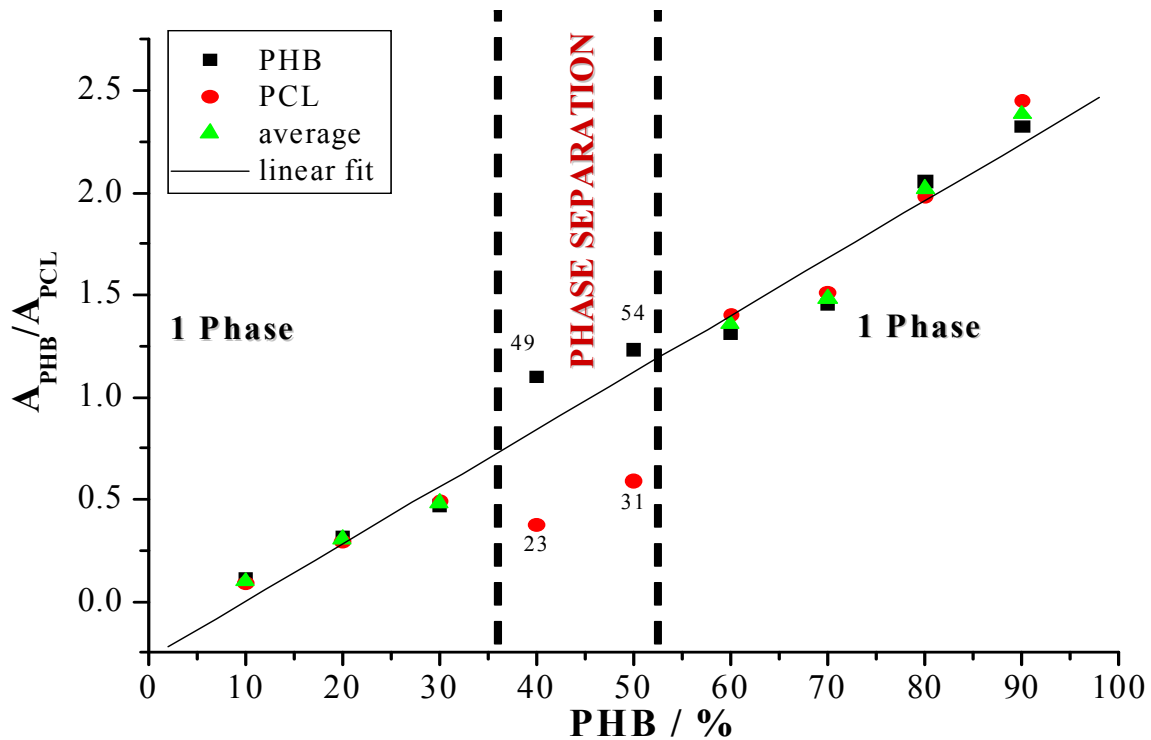


Abbildung 136: Intensitätsverhältnis $A_{\text{PHB}}/A_{\text{PCL}}$ als Funktion des PHB Gehaltes

Mittels Abbildung 136 lässt sich erkennen, dass die Polymermischungen mit 10, 20, 30, 60, 70, 80 und 90 wt.% PHB nur geringe Unterschiede im maximalen und minimalen $A_{\text{PHB}}/A_{\text{PCL}}$ -Wert zeigen. So bilden diese PHB/PCL Blends homogene Einphasensysteme. Andererseits finden sich in den Mischungen mit 40 und 50 wt.% deutliche Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen $A_{\text{PHB}}/A_{\text{PCL}}$. Folglich wird für diese Zusammensetzungen eine Phasenseparation nachgewiesen. Zu dem kann festgestellt werden, dass die separierten Phasen nicht aus reinem Homopolymer bestehen, sondern jeweils aus einer Anreicherung einer der beiden Komponenten in einem Gemisch. Im PHB/PCL (40:60 wt.%) Blend hat die PHB-reiche Phase eine Konzentration von 49 wt.%, wohingegen in der PCL-reichen Phase eine PHB Konzentration von nur 23 wt% zu finden ist. Für die PHB/PCL (50:50 wt.%) Mischung

wird in der PHB-reichen Phase eine Konzentration von 54 wt.% und in der PCL-reichen Phase eine PHB Konzentration von 31 wt.% nachgewiesen.

4.4.3 PHB/PCL ($M_n(\text{PCL})=80000 \text{ g/mol}$) Polymermischungen

Analoge Untersuchungen wurden für verschieden zusammengesetzte PHB/PCL Polymermischungen mit einem Molekulargewicht der PCL Komponente von $M_n=80000 \text{ g/mol}$ durchgeführt. Die Polymerfilme wurden in Transmission in einem Messareal von $260 \times 260 \mu\text{m}^2$ gemessen. Zur Entwicklung der PHB- und PCL-spezifischen FT-IR Bilder wurden die Absorptionsbanden, wie in Tabelle 8 beschrieben, integriert. Dabei wurde zuvor eine Basislinienkorrektur für den Wellenzahlbereich zwischen $1500\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Die nachstehenden Abbildungen zeigen die visuellen Aufnahmen mit den dazugehörigen PHB- bzw. PCL-spezifischen FT-IR Bildern.

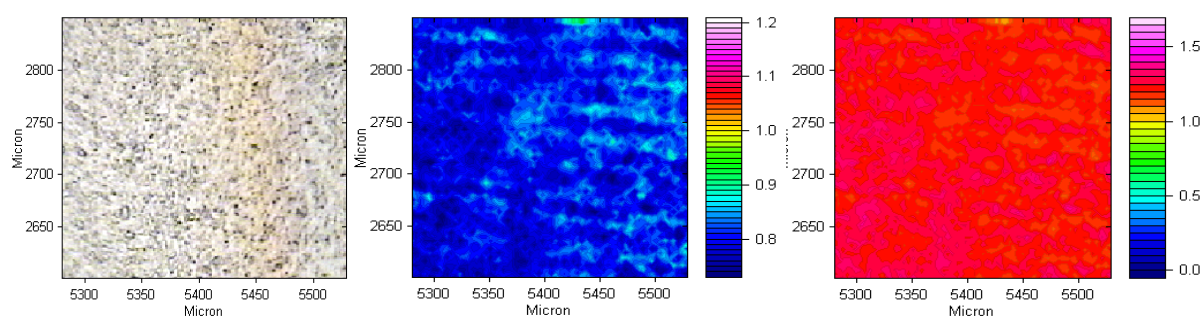


Abbildung 137: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (30:70 wt.%) Polymerblends

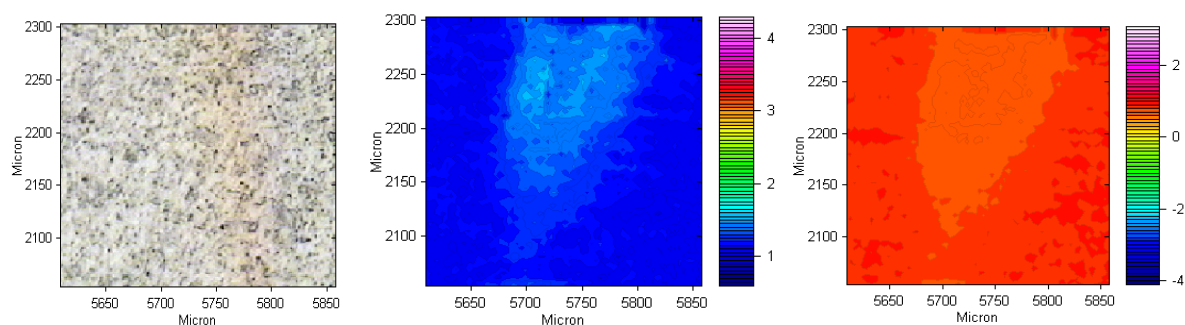


Abbildung 138: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (40:60 wt.%) Polymerblends

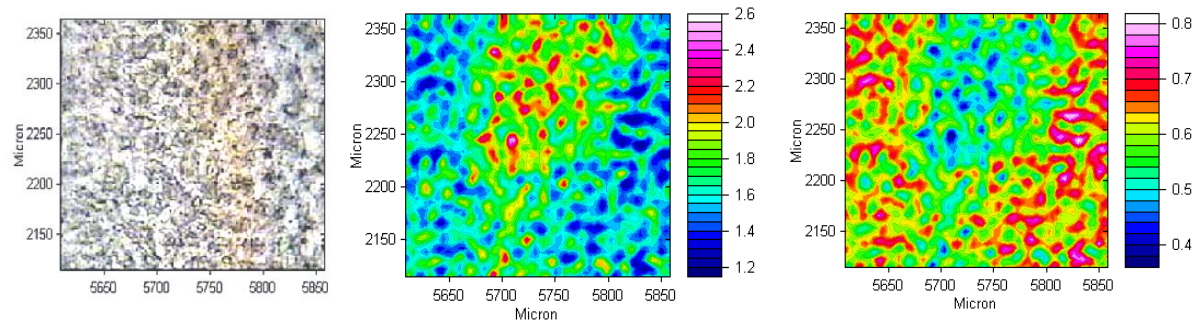


Abbildung 139: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymerblends

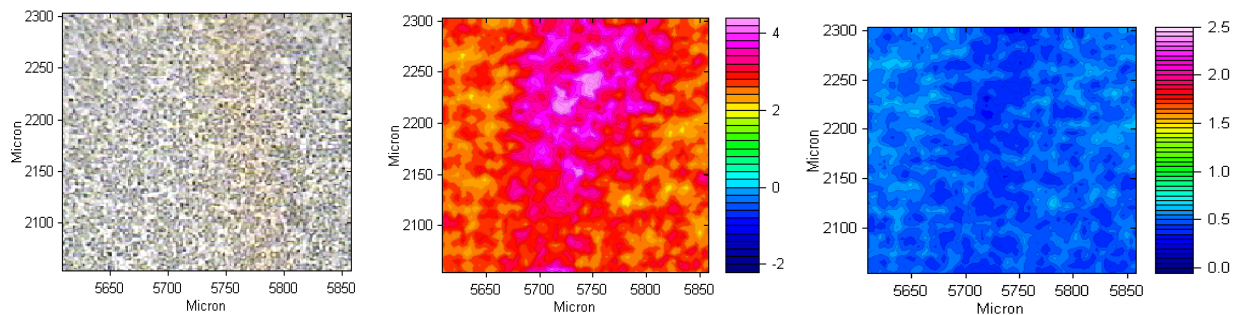


Abbildung 140: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (60:40 wt.%) Polymerblends

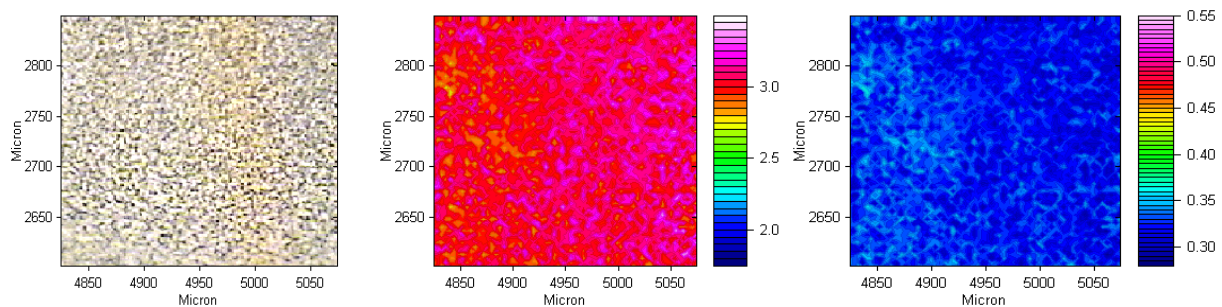


Abbildung 141: Visuelle Aufnahme (links), PHB- (Mitte) und PCL- (rechts) spezifische FT-IR Bilder eines PHB/PCL (70:30 wt.%) Polymerblends

Bei den Untersuchungen der PHB/PCL Polymermischungen mit $M_n(\text{PCL})=80000$ g/mol wurde eine Phasenseparation nur bei der Zusammensetzung 50/50 wt.% gefunden (Abbildung 139). Im Gegensatz dazu lassen sich bei den anderen PHB/PCL Polymermischungen weder in den visuellen Aufnahmen noch in den PHB- und PCL-spezifischen FT-IR Bildern signifikante Merkmale einer Phasenseparation nachweisen. Im Unterschied zur beobachteten Phasenseparation der PHB/PCL Mischungen für die Zusammensetzungen (40:60 wt.%) und

(50:50 wt.%) mit $M_n(\text{PCL})=42000$ g/mol, ist hier allerdings keine Beziehung zwischen der visuellen Aufnahme und den PHB- bzw. PCL-spezifischen FT-IR Bildern zu erkennen (siehe Abbildung 139).

Zur weiteren Diskussion der Zusammensetzung der PHB/PCL Polymerblends wird auch hier eine Kalibration in Abhängigkeit des PHB Gehaltes entwickelt. Analog zu den vorher analysierten Polymermischungen wird jeweils ein FT-IR Spektrum mit der intensivsten Färbung aus den PHB- und PCL-spezifischen FT-IR Bildern extrahiert und mit den Parametern aus Tabelle 8 integriert. Anschließend wird aus den PHB bzw. PCL Integrationsflächen das Verhältnis $A_{\text{PHB}}/A_{\text{PCL}}$ gebildet und gegen den PHB-Gehalt aufgetragen (Abbildung 142).

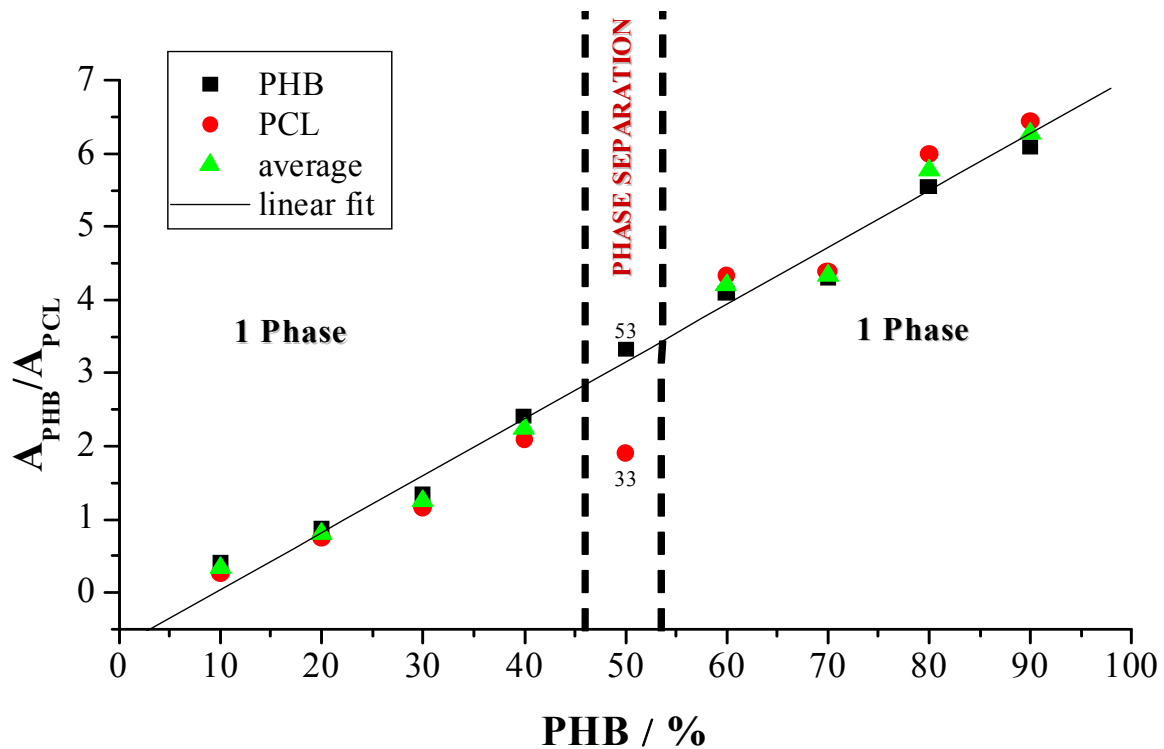


Abbildung 142: Intensitätsverhältnis $A_{\text{PHB}}/A_{\text{PCL}}$ der jeweiligen PHB/PCL Polymermischungen als Funktion des PHB Gehaltes.

Anhand Abbildung 142 ist zu erkennen, dass nur das PHB/PCL Polymerblend mit der Zusammensetzung 50:50 wt.% eine Phasenseparation aufweist. So zeigen die übrigen PHB/PCL Mischungen ein annähernd identisches Intensitätsverhältnis der PHB- und PCL-spezifischen FT-IR Bilder. Dabei weisen innerhalb der Phasenseparation die PHB-reichen Bereiche eine PHB Konzentration von 53 wt.% auf, wohingegen in den PCL-reichen Domänen eine PHB Konzentration von 33 wt.% gefunden wird.

Mit Hilfe der bildgebenden FT-IR Spektroskopie wurde in PHB/PCL Polymermischungen das Phänomen der Phasenseparation in Abhängigkeit der PHB/PCL Zusammensetzung und des PCL Molekulargewichtes untersucht. Für die PHB/PCL Blends mit $M_n(\text{PCL})=42000$ g/mol kann eine Mischungslücke für 40 und 50 wt.% PHB gefunden werden, wohingegen für die Polymermischungen mit $M_n(\text{PCL})=80000$ g/mol nur eine Phasenseparation bei der Zusammensetzung PHB/PCL 50/50 wt.% detektiert wird.

4.4.4 Kristallinität einer PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymermischung

Im Rahmen der bildgebenden FT-IR spektroskopischen Untersuchungen der PHB/PCL ($M_n=42000$ g/mol) Polymermischungen (Kap. 4.4.2) wurde gefunden, dass die PHB/PCL Polymermischung (50/50 wt.%) phasensepariert vorliegt. Im Folgenden wird zusätzlich versucht, auch anhand der kristallinen und amorphen Absorptionsbanden der PHB bzw. PCL Polymerkomponente im Blend die Phasenseparation zu detektieren und zugleich einen Ordnungsgrad und somit den Grad der Kristallinität innerhalb der Phasenseparation zu bestimmen. Dabei werden für die PHB Komponente die kristalline Absorptionsbande bei 1229 cm^{-1} und die amorphe bei 1265 cm^{-1} ausgewählt. Für die PCL Komponente werden die kristalline Absorptionsbande bei 1244 cm^{-1} und die amorphe bei 1165 cm^{-1} zur Auswertung herangezogen (Abbildung 143). Für die Erstellung der FT-IR Bilder werden Kristallinitätsindizes ($A_{\text{krist}}/A_{\text{am}}$) der PHB- und PCL-Polymerkomponenten mit den in Tabelle 9 aufgeführten Integrationsparametern bestimmt.

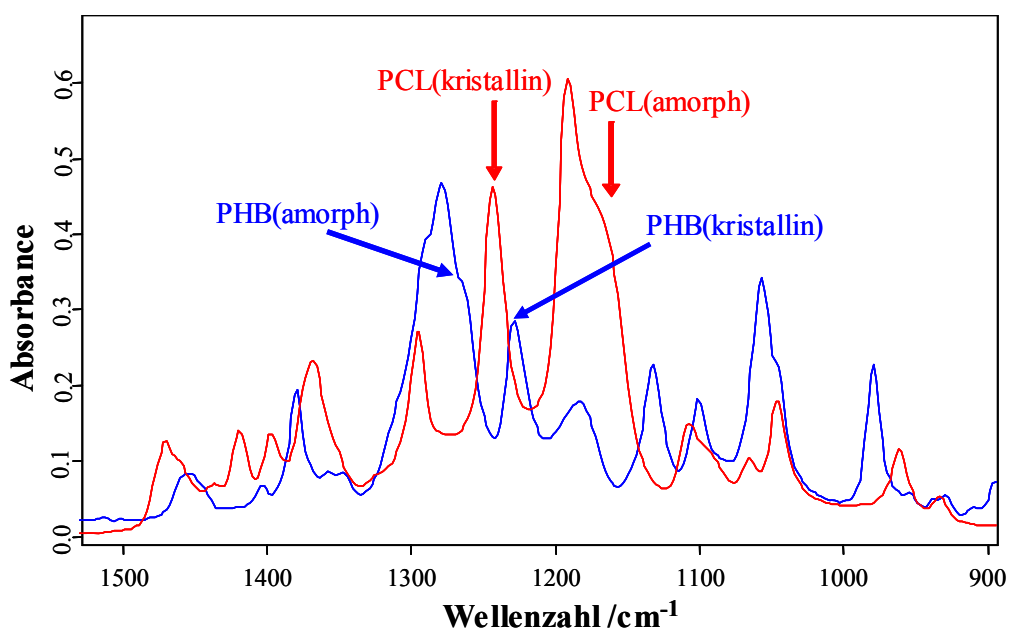


Abbildung 143: FT-IR Spektren von *PHB* und *PCL* Homopolymeren im Wellenzahlbereich 1500-900 cm^{-1}

Tabelle 9: Integrationsparameter der PHB- und PCL-spezifischen kristallinen und amorphen Absorptionsbanden

Polymerkomponente	Integrationsbereich $/\text{cm}^{-1}$	Basislinienpunkte $/\text{cm}^{-1}$
PHB (kristallin)	1229-1217	1335
PHB (amorph)	1265-1255	1335
PCL (kristallin)	1250-1242	1336-1120
PCL (amorph)	1164-1150	1336-1120

In Abbildung 144 ist das DSC-Diagramm einer PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymermischung dargestellt. Unter Berücksichtigung der Schmelzenthalpien für 100 % kristallines PHB (146 J/g) bzw. PCL(139,5 J/g)^[89] wird für PHB eine Kristallinität von 56,5 % und für PCL eine Kristallinität von 47,6 % ermittelt. Weiterhin wird mit den Parametern aus Tabelle 9 ein Kristallinitätsindex ($A_{\text{krist}}/A_{\text{am}}$) für die PHB und PCL Komponente aus einem konventionellen FT-IR Spektrum eines PHB/PCL (50:50 wt.%) Blends berechnet. Diese Kristallinitätsindizes werden dann den entsprechenden PHB- und PCL-Kristallinitäten zugewiesen und die FT-IR

Bilder mit der Skalierung der Kristallinitätsindizes mittels Kalibration aus den DSC Messungen dargestellt (Abbildung 145).

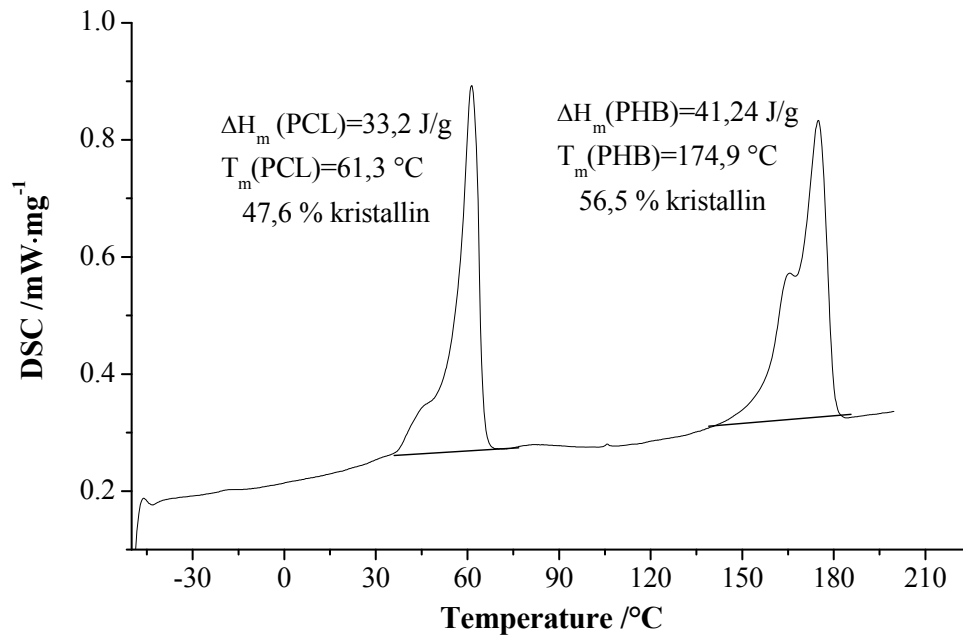


Abbildung 144: DSC-Diagramm eines PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymerblends im Temperaturbereich von -45-200 °C (Aufheizrate von 10 °C/Minute)

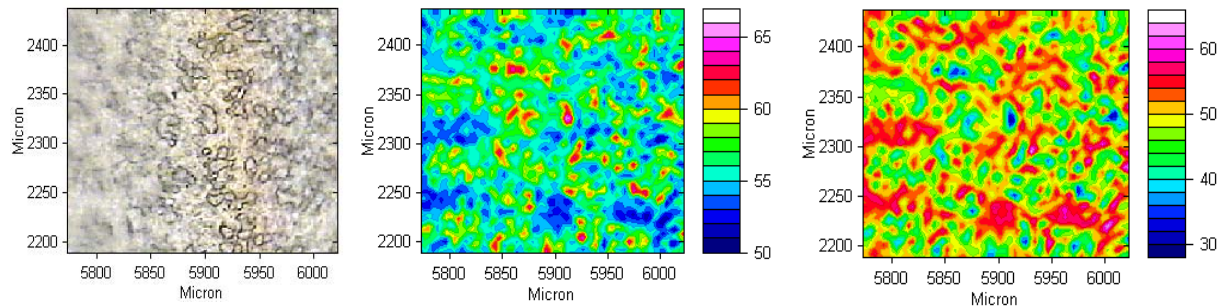


Abbildung 145: Visuelle Aufnahme (links) und ordnungsspezifische FT-IR Bilder von PHB (Mitte) und PCL (rechts) eines PHB/PCL (50:50 wt.%) Polymerfilms (Kontur in % Kristallinität)

Neben der Phasenseparation kann nun gleichzeitig auch eine Aussage zur Kristallinität der PHB- und PCL-reichen Domänen getroffen werden. Hierbei wird in dem ordnungsspezifischen PHB FT-IR Image erkannt (Abbildung 145, Mitte), dass PHB in der PCL Polymermatrix eine Kristallinität von unter 55 % aufweist (Farbskala: blau), wohingegen in den PHB-angereicherten „Inseln“ eine PHB-Kristallinität von über 60 % dominiert. Das

umgekehrte Verhalten und somit die Komplementarität der beiden Images wird in dem ordnungsspezifischen PCL FT-IR Bild beobachtet. PCL hat in der PCL-reichen Polymermatrix eine Kristallinität von über 55 %, wogegen die PCL Kristallinität in den PHB-reichen „Inseln“ nur etwa 40 % beträgt.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zur Charakterisierung mechanischer, thermischer und struktureller Eigenschaften von biologisch abbaubaren Polymeren verschiedene Kombinationstechniken der FT-IR Spektroskopie angewendet. Die in der Arbeit untersuchten Polymere gehören zur Stoffklasse der Polyhydroxyalkanoate (PHAs), die von Bakterien durch Fermentation synthetisiert werden. Als Vertreter dieser Klasse wurde das Poly(3-hydroxybutyrat) (PHB) Homopolymer und eine Vielzahl seiner Copolymere untersucht. Zudem wurden in dieser Arbeit die Eigenschaften von Poly(ϵ -caprolacton) (PCL), einem konventionellen, aber auch biologisch abbaubaren Polymer, untersucht. Des Weiteren wurden PHB/PCL Polymermischungen FT-IR spektroskopisch analysiert.

Mittels rheo-optischer FT-IR spektroskopischer Messungen wurden neben den mechanischen Eigenschaften auch durch die gleichzeitige Aufnahme von FT-IR Spektren mit linear polarisierter Strahlung molekulare Orientierungseffekte bzw. Vorzugsorientierungen der Polymerketten im Zuge der Dehnung untersucht. Für PHB konnten aufgrund geringer mechanischer Beanspruchung (etwa 10 % Dehnung) keine Orientierungseffekte charakteristischer Molekülgruppen nachgewiesen werden. Die Untersuchungen der Copolymere von PHB mit PHV, PHO bzw. P6HHx haben gezeigt, dass die mechanischen Eigenschaften mit erhöhten Anteilen der entsprechenden Copolymerkomponente verbessert werden. Dies ist im Wesentlichen auf die geringere Kristallinität der Copolymere als Folge der längeren Seitenkette im Vergleich zum PHB zurückzuführen. Weiterhin wurde herausgefunden, dass das Copolymer P(HB-co-6HHx) (P6HHx=11,1 mol%) die besten mechanischen Eigenschaften hat; es kann bis 90 % Dehnung verstreckt werden. Die Charakterisierung der Orientierungseffekte „kristalliner“ und „amorpher“ Bereiche der P(HB-co-HV) und P(HB-co-6HHx) Copolymere haben ergeben, dass sich die kristallinen Bereiche der Copolymere stärker als die amorphen Domänen orientieren. Weiterhin haben Untersuchungen des P(HB-co-HO) (PHO=17 mol%) Copolymeres gezeigt, dass es bei kleinen Elongationen zu einer negativen Orientierung der kristallinen Domänen kommt. Dieser Orientierungseffekt kommt dadurch zustande, dass die Längsachsen der lamellaren PHB Bereiche durch die aufgrund der längeren Seitenketten weniger geordneten PHO Segmente in Dehnungsrichtung orientiert werden.

Im Gegensatz zu den Polyhydroxyalkanoaten zeigt das PCL Homopolymer deutlich bessere mechanische Eigenschaften; so kann es unter mechanischer Beanspruchung bis etwa 285 %

Dehnung verstreckt werden. Zur Verdeutlichung der dichroitischen Effekte im Zuge der Dehnung wurden die Orientierungsfunktionen für die kristallin- und amorph-spezifischen Teilflächen der $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbande bestimmt. Dabei wurde auch hier eine ausgeprägte Orientierung der kristallinen Bereiche im Vergleich zu den amorphen Domänen gefunden.

Bei den rheo-optischen FT-IR spektroskopischen Untersuchungen einer PHB/PCL (20/80 wt.%) Polymermischung wurden zur Charakterisierung der Orientierung der PHB- und PCL-Ketten im Zuge der Dehnung die PHB- bzw. PCL-spezifischen $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbanden ausgewählt. Basierend auf den Orientierungsfunktionen wurde während der Dehnung eine gegenläufige Orientierung der beiden Polymere beobachtet. So wurde festgestellt, dass sich die teilkristallinen PCL-Polymerketten in Streckrichtung orientieren, wohingegen sich die PHB-Polymerketten bevorzugt senkrecht dazu ausrichten. Zusätzliche Informationen konnten durch Anwendung der 2D Korrelationsspektroskopie gewonnen werden. So separiert die 2DCOS Analyse die PHB- und PCL-spezifischen $\delta(\text{CH}_2)$ Absorptionsbanden in kristalline und amorphe Beiträge, mit Hilfe derer die Vorzugsorientierungen in diesen Domänen bei mechanischer Beanspruchung detaillierter charakterisiert wurden.

Durch Anwendung der FT-IR Spektroskopie in variablen Temperaturmessungen konnten Aussagen über die Änderung der Ordnungszustände der Polymere im Zuge von Aufheiz- und Abkühlvorgängen gemacht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die strukturellen Änderungen von getempertem und nicht getempertem PHB im Temperaturbereich von 30-200 °C FT-IR spektroskopisch untersucht und durch Anwendung der 2D und PCMW2D Korrelationsspektroskopie analysiert. Im Unterscheid zum getemperten PHB wurde beim nicht getemperten PHB eine Rekristallisation im Temperaturbereich von 30-120 °C festgestellt. Zudem wurde für beide Polymere eine Schmelztemperatur von 180 °C beobachtet. Außerdem konnten mittels der FT-IR 2D Korrelationsspektroskopie jeweils zwei spezifische $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbanden für unterschiedliche Ordnungszustände der kristallinen und amorphen Regionen identifiziert werden. Weiterhin wurde mittels der FT-IR 2D Korrelationsspektroskopie die Ablauffolge der Intensitätsänderungen der kristallin- und amorph-spezifischen $\nu(\text{C=O})$ Banden im Zuge des Heizprozesses bestimmt.

Für die temperaturabhängige Untersuchung (30-72 °C) von PCL wurde zur Charakterisierung der strukturellen Änderungen die $\nu(\text{C=O})$ Absorptionsbande herangezogen. Basierend auf der FT-IR Korrelationsspektroskopie (2DCOS und PCMW2D) wurde während der Temperaturerhöhung nur eine kristalline und eine amorphe $\nu(\text{C=O})$ Bande nachgewiesen. Darüber hinaus wurde die ungewöhnliche Beobachtung gemacht, dass die amorphen Domänen im Vergleich zu den kristallinen Bereichen etwas früher auf den Schmelzprozess

reagieren. Dieses Phänomen lässt sich im Wesentlichen dadurch erklären, dass noch kleine, leicht geordnete Bereiche im amorphen Zustand existieren, die vor den kristallinen Bereichen schmelzen.

Für die temperaturabhängigen FT-IR spektroskopischen Messungen einer PHB/PCL (50/50 wt.%) Polymermischung wurden mittels einer PCMW2D Analyse während des Aufheizvorganges drei Prozesse (Schmelzvorgang von PCL, Rekristallisation von PHB und Schmelzprozess von PHB) differenziert. Dabei wurde im Temperaturbereich von 30-70 °C herausgefunden, dass der Schmelzvorgang des PCL von den strukturellen Änderungen während der Rekristallisation des PHB überlagert wird. Zudem wurde mit der 2D Korrelationsspektroskopie festgestellt, dass die amorphen Bereiche des PHB rekristallisieren bevor die kristallinen Domänen des PCL zu schmelzen beginnen. Für den Temperaturbereich von 70-120 °C wurde gefunden, dass der Rekristallisationsprozess des PHB dominiert. Der Schmelzprozess der PHB-Komponente im Polymerblend wurde im Temperaturbereich von 120-200 °C beobachtet.

Die temperaturabhängigen Messungen der Copolymere auf Basis des PHB haben gezeigt, dass sich die FT-IR Spektren sehr ähnlich sehen. Sie unterscheiden sich nur aufgrund des verschiedenen Ordnungszustandes in der Intensität spezifischer „kristalliner“ und „amorpher“ Absorptionsbanden. Des Weiteren wurde mittels Aufheiz- und Abkühlvorgängen das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten der Copolymere diskutiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten mit Verminderung des PHB-Anteils im Copolymer deutlich vom PHB Homopolymer abweicht. So wurde neben der Erniedrigung der Schmelzpunkte der Copolymere während des Aufheizprozesses auch eine Behinderung der Kristallisation während des Abkühlvorganges beobachtet.

Als weitere thermische Analysenmethode wurde die TGA/DTA/FT-IR Spektroskopie eingesetzt. Diese gab Auskunft über die Zersetzungsprozesse der Polymersysteme in verschiedenen Umgebungen (N₂ bzw. Ar und O₂). Bei der thermischen Zersetzung von PHB in Stickstoff Umgebung wurde eine Zersetzungstemperatur bei etwa 270 °C festgestellt. PHB zersetzt sich dabei über eine *cis*-Eliminierung zur Crotonsäure bzw. Isocrotonsäure. Diese werden im Zuge der Temperaturerhöhung als Folge einer Decarboxylierung zu Kohlenstoffdioxid und Propen zersetzt. Die thermische Zersetzung von PHB in Sauerstoff Atmosphäre zeigt einen vergleichbaren Zersetzungsprozess wie in Stickstoff Umgebung. So wurden bei der Zersetzung in Sauerstoff Umgebung nur eine größere Menge Kohlenstoffdioxid und die Bildung von Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen. Für die thermischen Untersuchungen der Copolymere P(HB-*co*-HV), P(HB-*co*-HO) und

P(HB-*co*-6HHx) wurden vergleichbare Zersetzungsprozesse wie beim PHB nachgewiesen. So entsteht neben den Zersetzungsprodukten des PHB aus der entsprechenden Copolymerkomponente über eine *cis*-Eliminierung die ungesättigte Carbonsäure und bei höheren Temperaturen als Folge einer Decarboxylierung das Alken und Kohlenstoffdioxid.

Für die thermische Untersuchung von PCL in Stickstoff Umgebung wurde eine Abhängigkeit der Zersetzung vom Molekulargewicht des PCL festgestellt. So wurden für PCL ($M_n=10000$ g/mol) und PCL ($M_n=80000$ g/mol) zwei verschieden Abbauprozesse gefunden. PCL ($M_n=10000$ g/mol) zersetzt sich ab etwa 310 °C durch eine Depolymerisation zum ϵ -Caprolacton. Dieser Zersetzungsschritt wird im Wesentlichen durch die erhöhte Anzahl an Kettenendgruppen im PCL ($M_n=10000$ g/mol) begünstigt. Bei höheren Temperaturen wurden neben der 5-Hexensäure und Kohlenstoffdioxid in einem weiteren Schritt Methylpentanoat und Spuren von Wasserdampf nachgewiesen. Im Unterschied dazu wurde beim PCL ($M_n=80000$ g/mol) die Bildung des ϵ -Caprolactones nicht identifiziert. So wird angenommen, dass dieses auf die vergleichsweise geringe Anzahl an Polymerendgruppen beim hohen Molekulargewicht zurückzuführen ist. Aus diesem Grund wird die thermische Zersetzung erst bei 400 °C beobachtet und verläuft dann ununterscheidbar vom Abbau des PCL ($M_n=10000$ g/mol) ab.

Bei der thermischen Zersetzung von PCL wurde ein völlig unterschiedlicher Zersetzungsprozess in Sauerstoff Atmosphäre im Vergleich zur Stickstoff Umgebung gefunden. In Sauerstoff Atmosphäre zersetzt sich PCL ($M_n=10000$ g/mol und $M_n=80000$ g/mol) unabhängig vom Molekulargewicht bei 250 °C zu kurzkettigen Carbonsäuren, Kohlenstoffdioxid, Wasser und Kohlenstoffmonoxid. Dieses Resultat steht im Gegensatz zur thermischen Zersetzung von PHB in Stickstoff und Sauerstoff Umgebung, bei der vergleichbare Mechanismen nachgewiesen wurden.

Durch Anwendung der bildgebenden FT-IR Spektroskopie konnten Erkenntnisse über die räumliche Verteilung der kristallinen Bereiche in PHB Polymerfilmen sowie in deren Copolymeren gewonnen werden. Dabei wurde durch DSC-Vergleichsmessungen die Kontur der FT-IR Bilder in % Kristallinität umgerechnet, wodurch eine Aussage über den Ordnungszustand der Polymersysteme im Messareal von 260 x 260 μm möglich ist. So konnte festgestellt werden, dass die verschiedenen Polymerfilme unterschiedliche Kristallinitäten in der untersuchten Probenfläche aufwiesen.

Außerdem wurde mittels der bildgebenden FT-IR Analysentechnik die Verträglichkeit von PHB und PCL in Polymermischungen in Abhängigkeit des Molekulargewichts von PCL untersucht. Bei den Untersuchungen der PHB/PCL ($M_n=42000$ g/mol) Mischungen konnte

eine Phasenseparation für Blends mit 40 und 50 wt.% PHB erkannt werden. So wurde festgestellt, dass sich PHB „Inseln“ in der PCL Polymermatrix ausbilden. Über eine Kalibration mit den minimalen und maximalen $A_{\text{PHB}}/A_{\text{PCL}}$ Werten für die verschiedenen Polymermischungen gegen den Gehalt an PHB wurde abgeleitet, dass die separierten Phasen nicht aus einer Reinkomponente sondern aus einer Anreicherung einer der beiden Komponenten in einem Gemisch bestehen. Analoge Untersuchungen wurden für die PHB/PCL Polymermischungen mit $M_n(\text{PCL})=80000$ g/mol durchgeführt. Dabei wurde eine Mischungslücke nur für die PHB/PCL Zusammensetzung 50/50 wt.% gefunden.

Weiterhin wurde exemplarisch für die PHB/PCL ($M_n(\text{PCL})=42000$ g/mol) Polymermischung (50/50 wt.%) anhand von kristallinen und amorphen Absorptionsbanden der PHB bzw. PCL Polymerkomponente mit dazugehörigen DSC-Vergleichsmessungen der Grad der Kristallinität innerhalb der Phasenseparation visualisiert. So konnte neben der Phasenseparation gleichzeitig auch eine Aussage zur Kristallinität innerhalb der PHB- bzw. PCL-reichen, phasenseparierten Bereiche gemacht werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] www.european-bioplastics.org (30.09.2009).
- [2] S. Mecking, *Angew. Chem.* **116**, 1096 (2004).
- [3] *Bioplastics Magazine*, **4**, 6 (2009).
- [4] www.basf.de (30.09.2009)
- [5] R. J. Müller, *Biologie in unserer Zeit* **4**, 218 (2004).
- [6] M. Peter und A. Niederer, *Empa News*, **27** (7), 17 (2009).
- [7] B. J. Mooney, *Biochem. J.*, **418**, 219 (2009).
- [8] P.J. Hocking und R.H. Marchessault, "Polyhydroxyalkanoates", in *Biopolymers from Renewable Resources*, D.L. Kaplan, Ed. (Springer-Verlag, Berlin), S. 220 (1998).
- [9] Fachagentur nachwachsender Rohstoffe, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, **4** (2005).
- [10] R. W. Lenz und R. H. Marchessault, *Biomacromolecules* **6** (1), 1 (2005).
- [11] S. Phillip, T. Keshavarz und I. Roy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**, 233 (2007).
- [12] M. Zintl, F. Monar, T. Urban, V. Bernhart, P. Preishuber-Pflügl und B. Rieger, *Angewandte Chemie*, **120**, 3508 (2008).
- [13] R.H. Marchessault und G.Yu, "Crystallization and Material Properties of Polyhydroxyalkanoates" in *Biopolymers*, A. Steinbüchel, Y. Doi, Ed. (Wiley-VCH, Weinheim), S. 157 (2001).
- [14] G.A.M. van der Walle, G.J.M. de Koning, R.A. Weusthuis und G. Eggink, *Adv. Biochem. Eng./Biotechn.* **71**, 263 (2001).
- [15] S. Phillip, T. Keshavarz und I. Roy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**, 233 (2007).
- [16] R. Sharma und A. R. Ray, *Polymer Reviews Macromol. Chem. Phys.* **C35**, 327 (1995).
- [17] M.M. Satkowski, D.H. Melik, J.-P. Autran, P.R. Green, I. Noda und L.A. Schechtmann, "Physical and Processing Properties of Polyhydroxyalkanoate Copolymers" in *Biopolymers*, A. Steinbüchel, Y. Doi, Ed. (Wiley-VCH, Weinheim), S. 231 (2001).

- [18] R. A. Gross und B. Klara, *Science*, **297**, 803 (2002).
- [19] C. Jung und A. Steinbüchel, *Biologie in unserer Zeit*, **4**, 250 (2001).
- [20] R.A.J. Verlinden, D.J. Hill, M.A. Kenward, C.D. Williams, und I. Radecka, *J. Appl. Microbiology*, **102**, 1437 (2007).
- [21] P. A. Holmes, „Biologically Produced (R)-3-Hydroxyalkanoate Polymers and Copolymers” in *Development in crystalline Polymers*, (Applied Science Publ., London), S. 1 (1988).
- [22] E. Hornbogen, G. Eggeler und E. Werner, “Polymerwerkstoffe“ in *Werkstoffe*, (Springer-Verlag, Berlin), S.403 (2008).
- [23] G.C. Eastwood, *Adv. Polym. Sci.*, **149**, 59 (2000).
- [24] M. Antunes und M. Felisberti, *Polimeros*, **15**, 134 (2005).
- [25] F. Gassner und A. J. Owen, *Polymer*, **35**, 10, 2233 (1994).
- [26] J. M. Estellés, A. Vidaurre, J. M. M. Duenas und I. C. Cortázar, *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, **19**, 189 (2008).
- [27] L.A. Utracki, “Polymer Alloys and Blends”, (Carl Hanser Verlag, München) (1990).
- [28] H. Günzler und H. U. Gremlich, “IR-Spektroskopie – Eine Einführung“, (Wiley-VCH, Weinheim) (2003).
- [29] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, “Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, (Thieme Verlag, Stuttgart) (2005).
- [30] P. R. Griffiths und J. A. de Haseth, “Fourier Transform Infrared Spectrometry – 2nd Ed.“, (Wiley-Interscience, New Jersey) (2007).
- [31] B. Stuart, “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications“, (John Wiley & Sons, Ltd.) (2004).
- [32] P. Atkins und R. Friedman, “Molecular Quantum Mechanics 4th Ed.“, (Oxford University Press, Oxford) (2004).
- [33] M. Unger, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, (2006).
- [34] H.W. Siesler und K. Holland-Moritz, “Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers”, (Marcel Dekker, New York) (1980).
- [35] H.W. Siesler, *Adv. Polym. Sci.*, **65**, 1 (1984).

- [36] H.W. Siesler, “Characterization of polymer deformation by vibrational spectroscopy” in *Oriented Polymer Materials*, S. Fakirov, Ed. (Hüthig & Wepf Verlag Zug: Heidelberg), S. 138 (1996).
- [37] U. Hoffmann, F. Pfeifer, S. Okretic, N. Völkl, M. Zahedi und H. W. Siesler, *Appl. Spectrosc.*, **47** (9), 1531 (1993).
- [38] H.W. Siesler, G.G. Hoffmann, O. Kolomiets, F. Pfeifer und M. Zahedi, „Variable-Temperature Rheo-Optical Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers“, in *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, N.J. Everall, J.M. Chalmers und P.R. Griffiths, Eds. (John Wiley & Son Ltd.: Chichester) (2007).
- [39] T. Buffeteau und M. Pézolet, “Linear Dichroism in Infrared Spectroscopy” in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, N.J. Everall, J.M. Chalmers, und P.R. Griffith, Eds. (John Wiley & Son Ltd.: Chichester) (2002).
- [40] J. Dechant, “Ultrarotspektroskopische Methoden an Polymeren“, (Akademie-Verlag, Berlin) (1972).
- [41] B. Tieke, “Makromolekulare Chemie – Eine Einführung“, (Wiley-VCH, Weinheim) (2005).
- [42] H. Domminghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, “Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen“, (Springer Verlag, Berlin) (2008).
- [43] G. Ehrenstein, “Polymer-Werkstoffe“, (Hanser-Verlag, München) (1999).
- [44] H. J. Bargel und G. Schulze, “Kunststoffe“ in *Werkstoffe*, (Springer-Verlag, Berlin), S. 347 (2008).
- [45] G. Schwedt, “Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis“, (Thieme-Verlag, Stuttgart) (1995).
- [46] K. Cammann, “Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung“, (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg) (2001).
- [47] M. Otto, “Analytische Chemie“ (Wiley-VCH, Weinheim) (2000).
- [48] www.netzsch-thermal-analysis.com [6.10.2009]
- [49] W. F. Hemminger und H. K. Cammenga, *LABO* **4**, 7 (1990).
- [50] K. Pielichowski und J. Njuguna, “Thermal Degradation of Polymeric Materials“, (Rapra Technology Ltd., Shawbury) (2005).

- [51] R. van der Laan, "Kunststof en Polymeerchemie", (Bohn Stafleu van Loghum, Houten (NL)) (1999).
- [52] L. H. Kidder, A. S. Haka und E. Neil Lewis, "Instrumentation for FT-IR Imaging" in *Vibrational Spectroscopy of Polymers: Principles and Practice*, N.J. Everall, J.M. Chalmers und P.R. Griffiths, Eds. (John Wiley & Son Ltd. Chichester) (2007).
- [53] P. Wilhelm, B. Chernev, P. Pölt, G. Kothleitner, K.J. Eichhorn, G. Pompe, N. Johner und A. Piry, *Spectroscopy Europe*, **14** (2004).
- [54] R. Bhargava, H-Q. Wang und J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **163**, 137 (2003).
- [55] R. Bhargava, H-Q. Wang und J. L. Koenig, *Anal. Chem.*, **73**, 360A (2001).
- [56] R. Bhargava und I. W. Levin, *Anal. Chem.*, **73**, 5157 (2001).
- [57] R. Bhargava und I. W. Levin (eds.), "Spectrochemical Analysis using infrared multichannel detectors", (Blackwell Publ. Ltd., Oxford, UK) (2005).
- [58] I. Noda, *Appl. Spectrosc.* **47**, 1329 (1993).
- [59] I. Noda, A.E. Dowrey, C. Marcott, G.M. Story und Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **54**, 236 (2000).
- [60] I. Noda und Y. Ozaki, "Two-dimensional Correlation Spectroscopy – Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy", (John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex) (2004).
- [61] M. Thomas und H. H. Richardson, *Vib. Spectrosc.* **24**, 137 (2000).
- [62] S. Morita, H. Shinzawa, I. Noda und Y. Ozaki, *Appl. Spectrosc.* **60**, 398 (2006).
- [63] S. Morita, H. Shinzawa, R. Tsenkova, I. Noda und Y. Ozaki, *J Mol. Struct.*, **799**, 111 (2006).
- [64] Y. Doi und A. Steinbüchel, Eds., *Biopolymers, Vol. 3b:Polyesters II*, (Wiley-VCH, Weinheim) (2001).
- [65] C. Vogel, G.G Hoffmann und H.W. Siesler, *Vib. Spectrosc.* **49**, 284 (2009).
- [66] R. Bonart und K. Hoffmann, *Colloid Polym. Sci.* **262**, 1 (1984).
- [67] F. Yeh, B.S. Hsiao, B.B. Sauer, S. Michel und H.W. Siesler, *Macromolecules* **36**, 1940 (2003).
- [68] H. Sato, J. Dybal, R. Murakami, I. Noda und Y. Ozaki, *J. Mol. Struc.* **35**, 744 (2005).

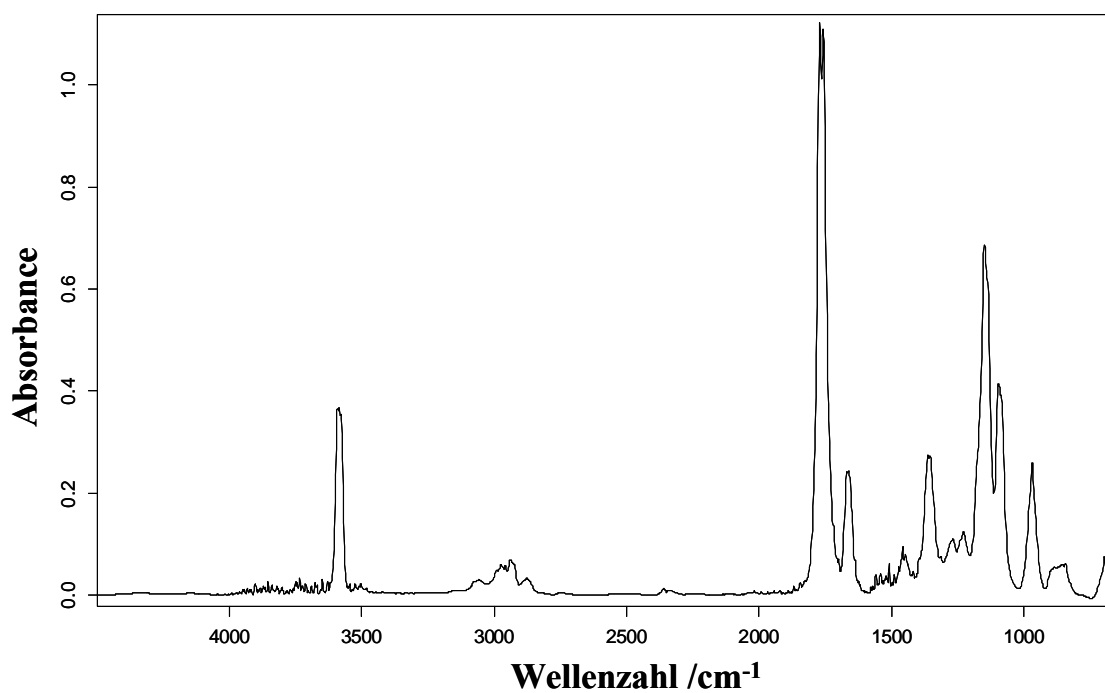
- [69] H. Sato, K. Mori, R. Murakami, Y. Ando, I. Takahashi, J. Zhang, H. Terauchi, F. Hirose, K. Senda, K. Tashiro, I. Noda und Y. Ozaki, *Macromolecules* **39**, 1525 (2006).
- [70] H. Sato, Y. Ando, J. Dybal, T. Iwata, I. Noda und Y. Ozaki, *Macromolecules* **41**, 4305 (2008).
- [71] J. Zhang, H. Sato, I. Noda und Y. Ozaki, *Macromolecules* **38**, 4274 (2005).
- [72] N. Yoshie, Y. Oike, K. Kasuya, Y. Doi und Y. Inoue, *Biomacromolecules* **3**, 1320 (2002).
- [73] A. Padermshoke, H. Sato, Y. Katsumoto, S. Ekgasit, I. Noda und Y. Ozaki, *Vib. Spectrosc.* **36**, 241 (2004).
- [74] A. Padermshoke, Y. Katsumoto, H. Sato, S. Ekgasit, I. Noda und Y. Ozaki, *Spectrochim. Acta Part A* **61**, 541 (2005).
- [75] Y.M. Jung, H. Sato und I. Noda, *Analytical Sciences* **23**, 881 (2007).
- [76] H. Sato, R. Murakami, A. Padermshoke, F. Hirose, K. Senda, I. Noda und Y. Ozaki, *Macromolecules* **37**, 7203 (2004).
- [77] N. Grassie, E.J. Murray und P.A. Holmes, *Poly. Deg. and Stab.*, **6**, 127 (1984).
- [78] C. Vogel, S. Morita, H. Sato, I. Noda, Y. Ozaki und H.W. Siesler, *Appl. Spectrosc.*, **61**, 755 (2007).
- [79] C. Vogel und H.W. Siesler, *Macromol. Symp.*, **265**, 183 (2008).
- [80] S.-D. Li, J.-D. He, P. H. Yu und M. K. Cheung, *J. Appl. Poly. Sci.*, **89**, 1530 (2003).
- [81] Y. Wang, M. A. Rodriguez-Perez, R. L. Reis und J. F. Mano, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 792 (2005).
- [82] O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée und P. Dubois, *Biomacromolecules*, **2**, 288 (2001).
- [83] I. Lüderwald, *Makrom. Chem.*, **178**, 2603 (1977).
- [84] C. Vogel, E. Wessel und H.W. Siesler, *Biomacromolecules*, **9**, 923 (2008).
- [85] C. Vogel, E. Wessel und H.W. Siesler, *Macromolecules*, **41**, 2975 (2008).
- [86] S.G. Kazarian und K. L. A. Chan, *Macromolecules*, **37**, 579 (2004).
- [87] Q. Zhang und C. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 515 (1994).

- [88] N. Yoshie, M. Saito und Y. Inoue, *Polymer* **45**, 6, 1903 (2004).
- [89] V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari und C. Borri, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449 (1972).
- [90] NIST (National Institute of Standards and Technology) Standard Reference Database Number 69
- [91] www.ansyco.de

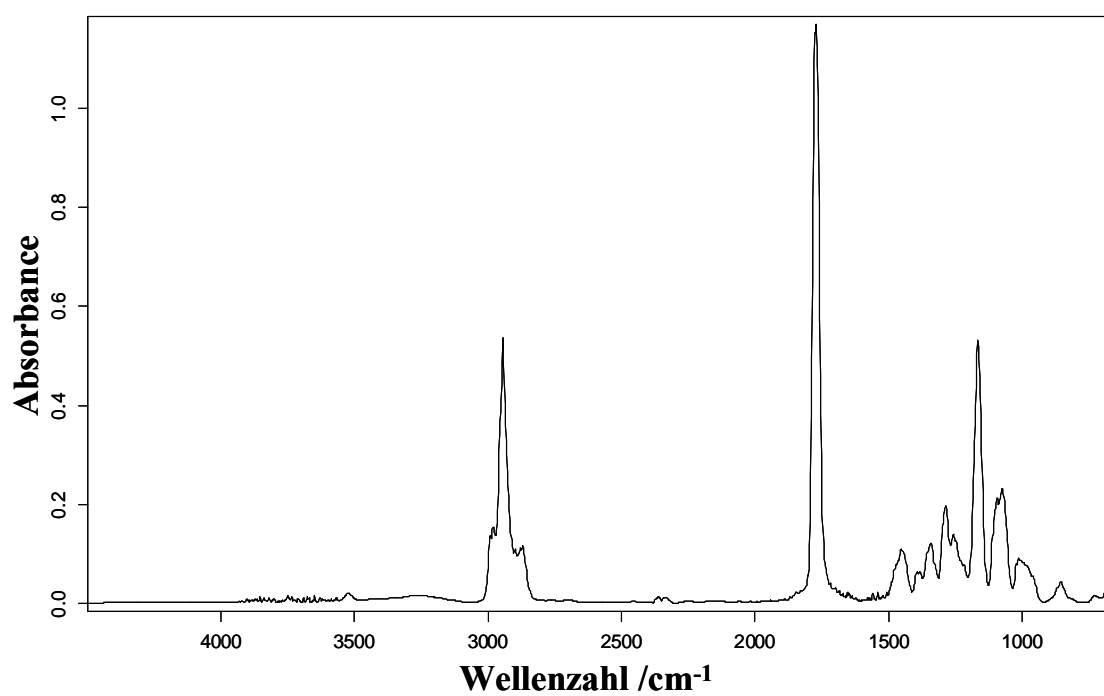
7. Anhang

7.1 FT-IR Vergleichsspektren (Gasphase)^[90, 91]

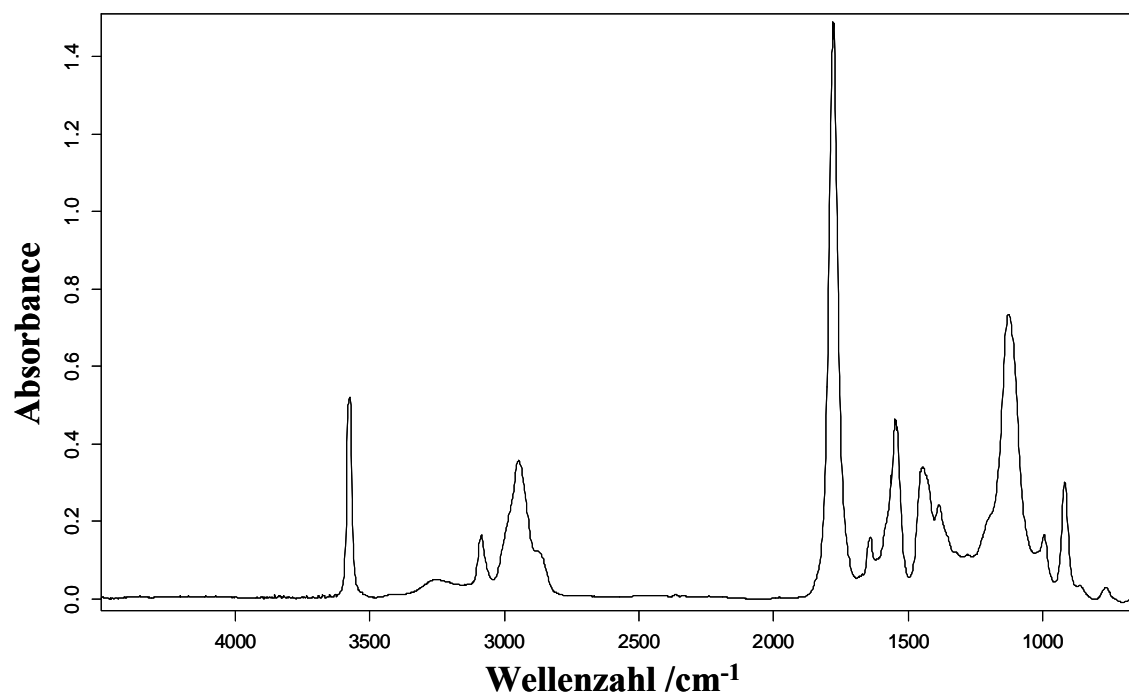
Crotonsäure



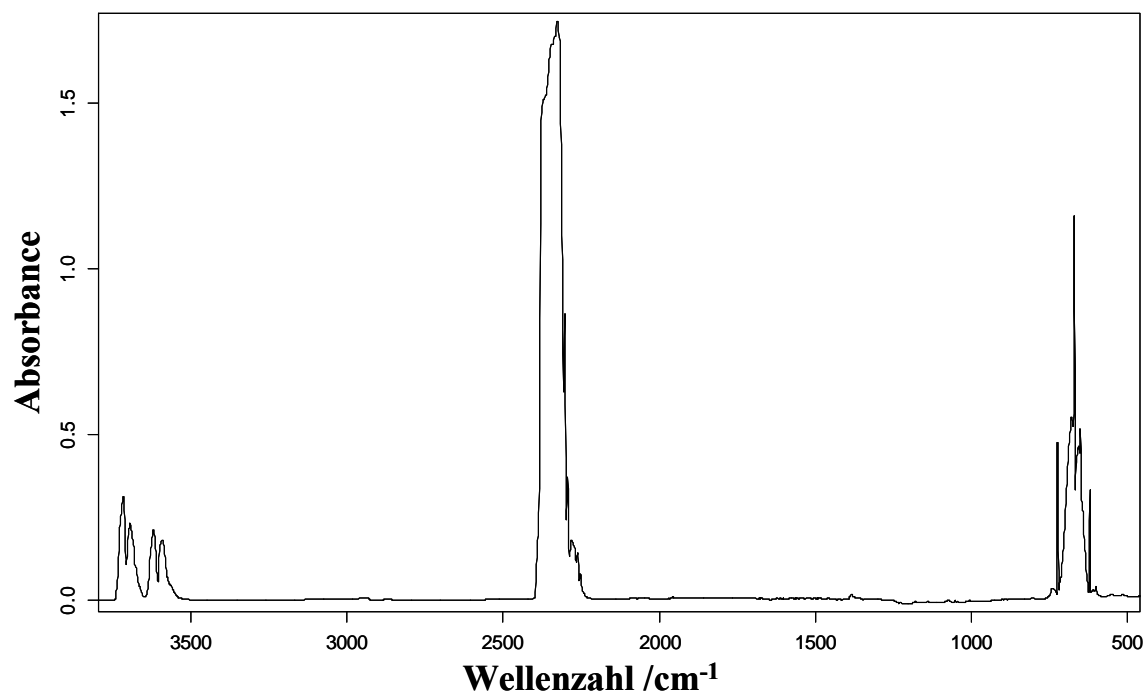
ϵ -Caprolacton



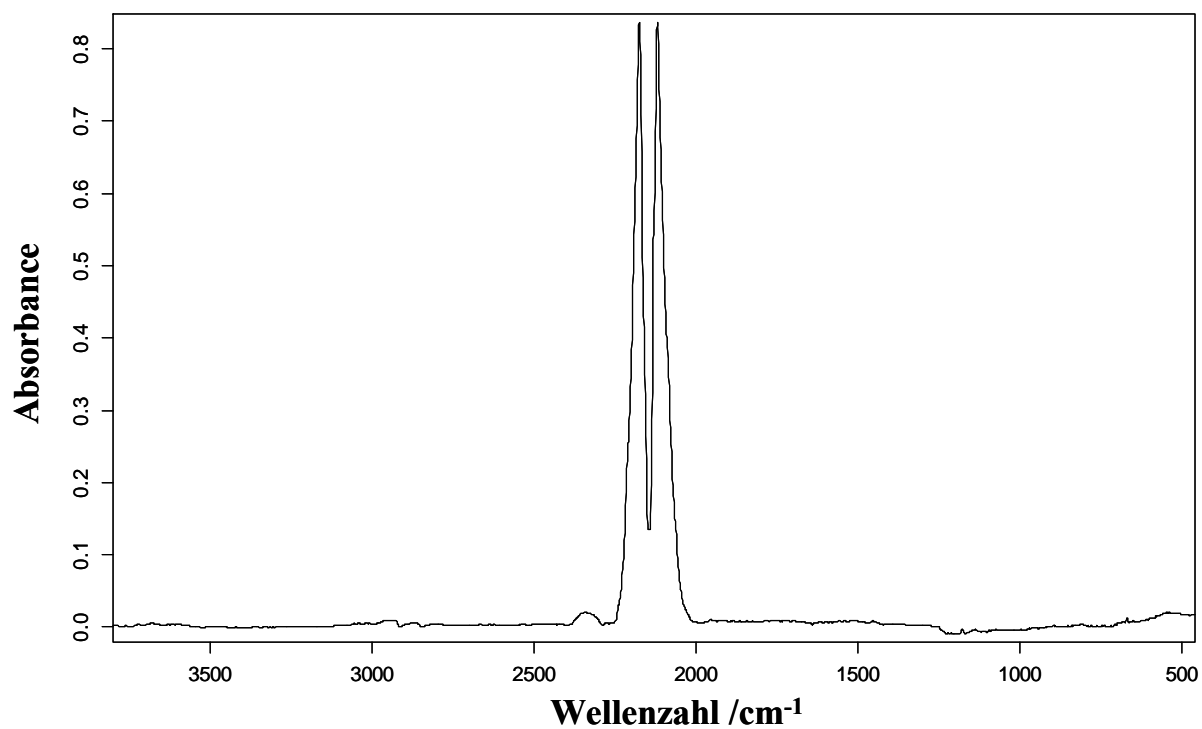
5-Hexensäure



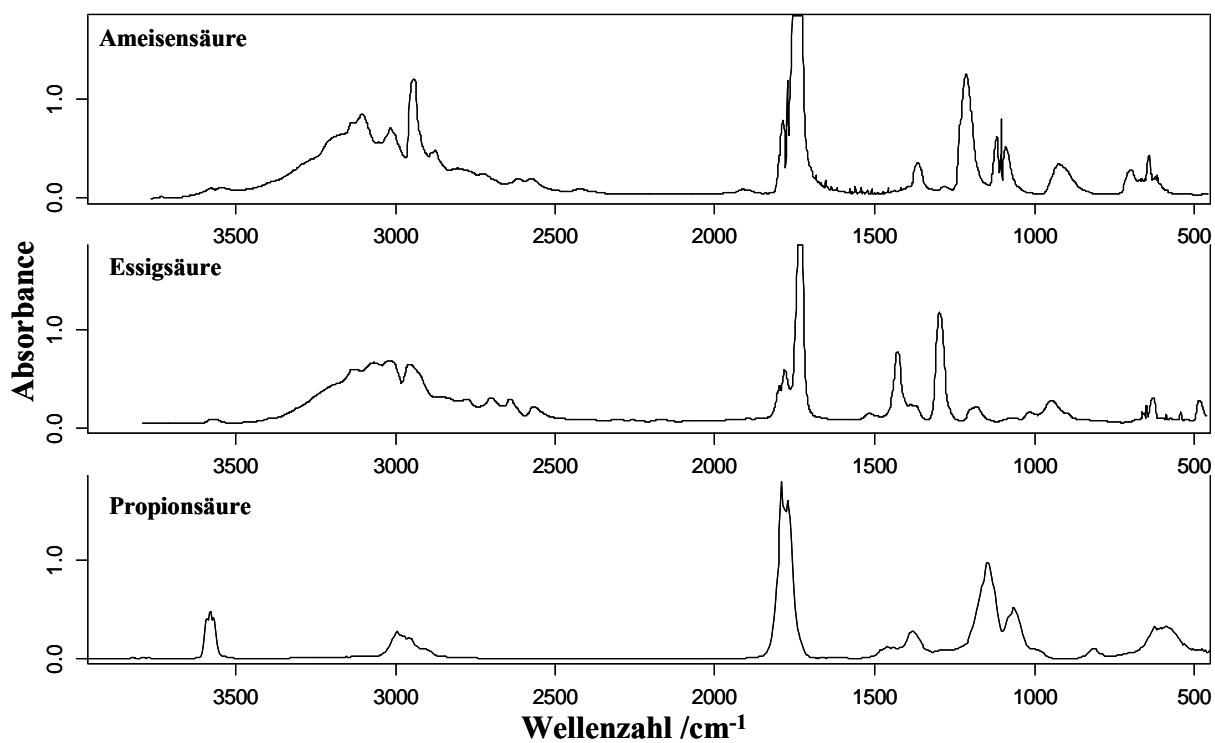
Kohlenstoffdioxid



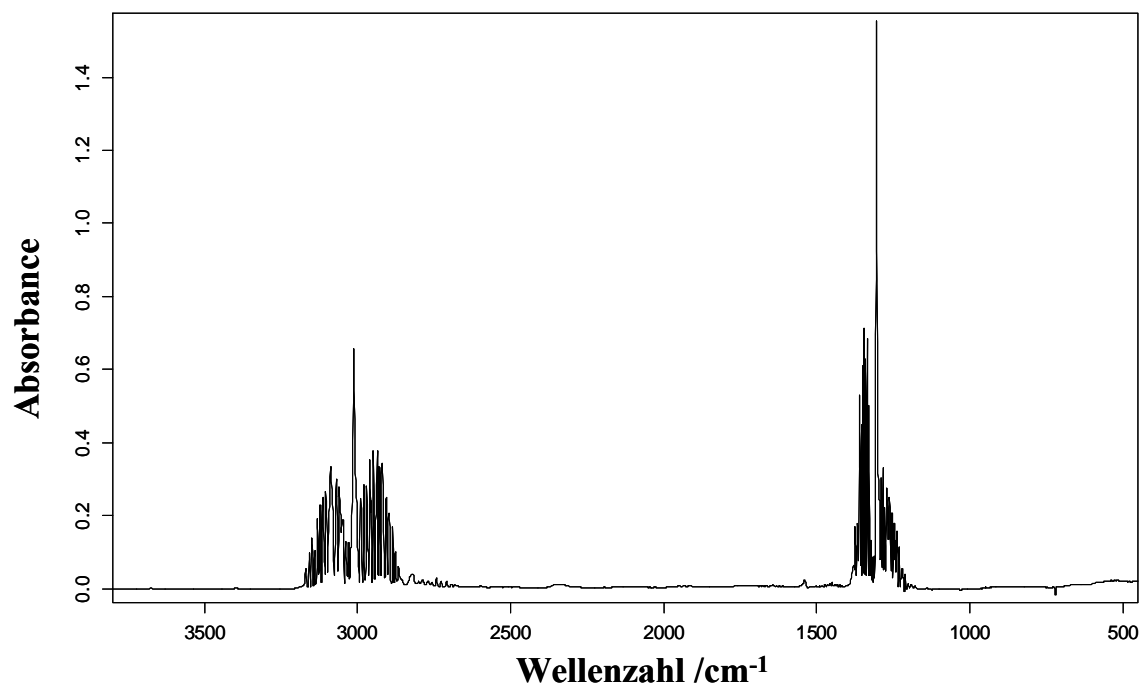
Kohlenstoffmonoxid



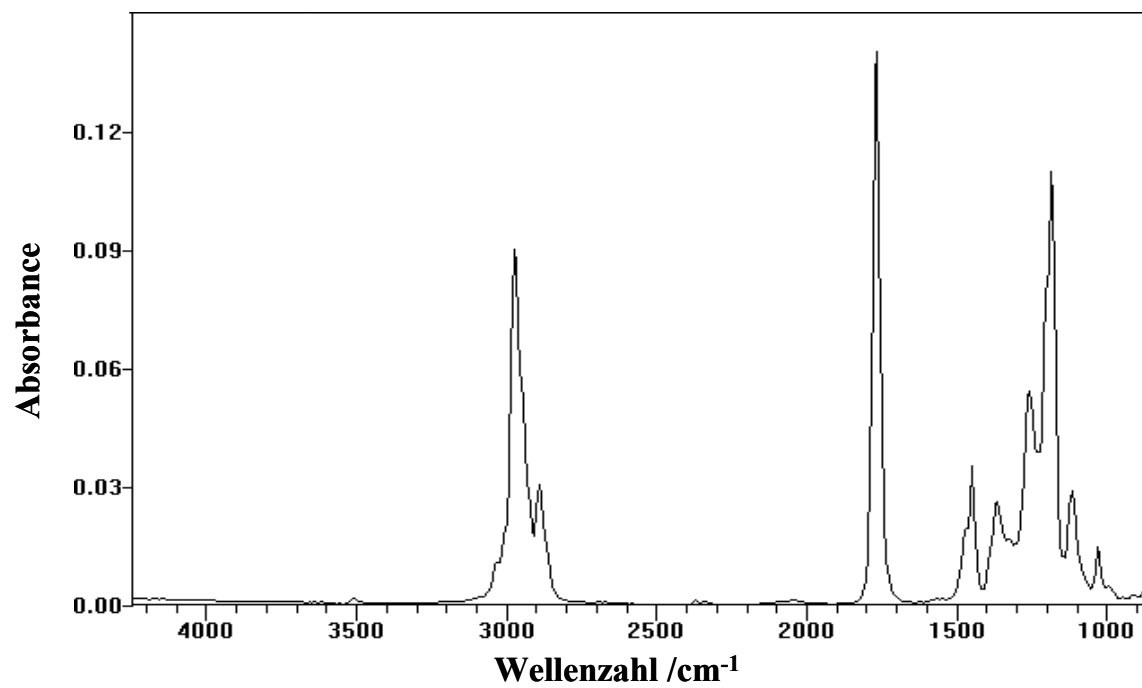
kurzkettige Carbonsäuren



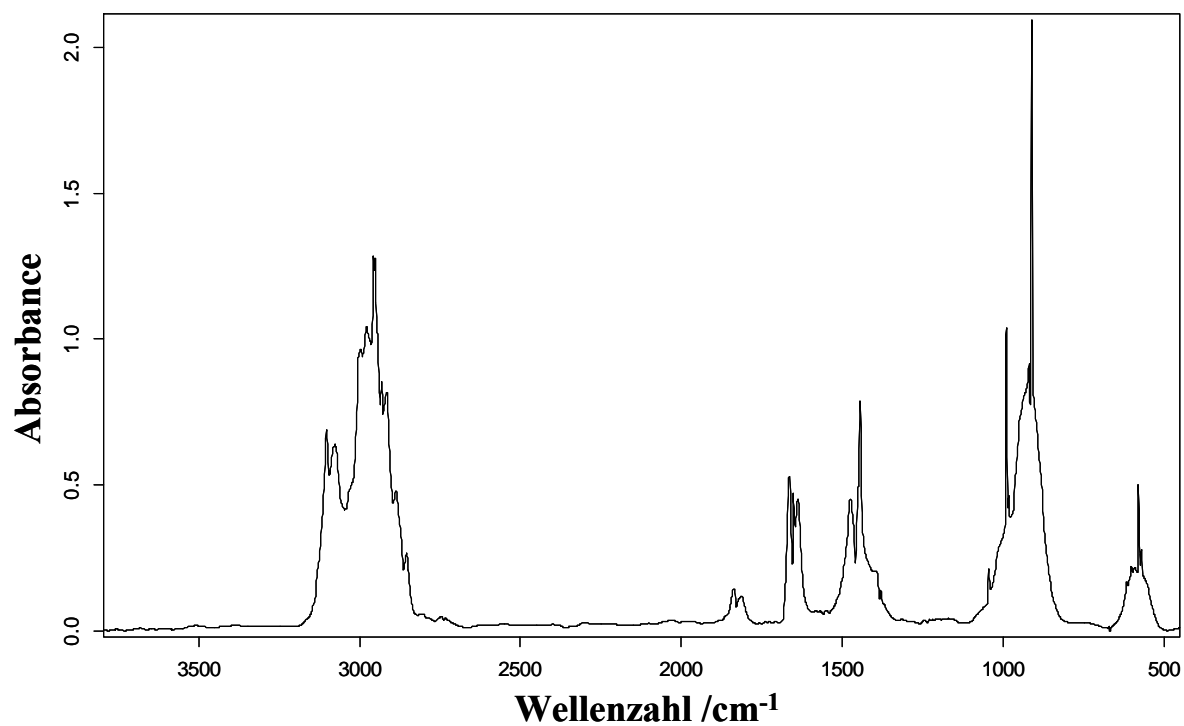
Methan



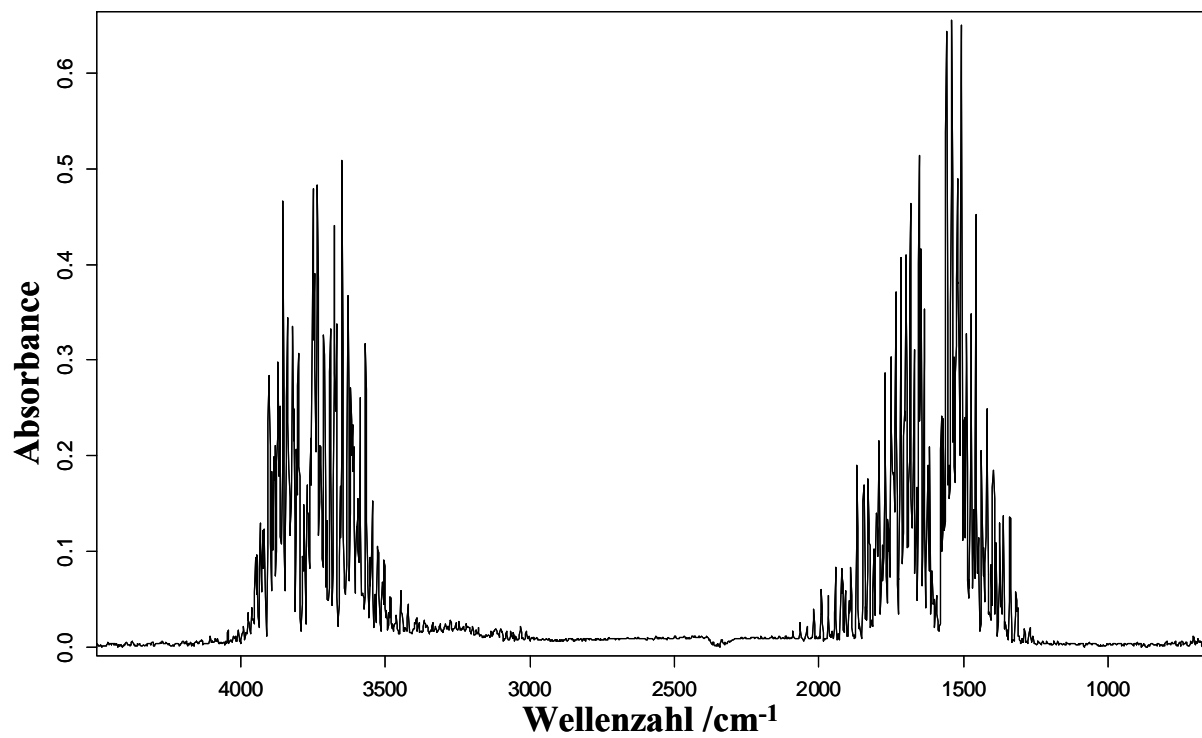
Methylpentanoat



Propen



Wasser



7.2 Abkürzungsverzeichnis

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
2DCOS	2-dimensionale Korrelationsspektroskopie
DIN	Deutsche Industrienorm
DSC	Dynamische Differenz-Kalorimetrie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
FPA	Focal Plane Array
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot
IR	Infrarot
M _n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
M _w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
MW2D	Moving-Window 2-Dimensional
PCL	Poly(ε-caprolacton)
PCMW2D	Perturbation-Correlation Moving-Window 2-Dimensional
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PHB	Poly(3-hydroxybutyrat)
P6HHx	Poly(6-hydroxyhexanoat)
PHO	Poly(3-hydroxyoktanoat)
PHV	Poly(3-hydroxyvalerat)
P(HB-co-6HHx)	Poly(3-hydroxybutyrat-co-6-hydroxyhexanoat)
P(HB-co-HO)	Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyoktanoat)
P(HB-co-HV)	Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat)
PLA	Poly(lactic acid) (Polymilchsäure)
PP	Polypropylen
TGA	Thermogravimetrische Analyse

7.3 Veröffentlichungen

Fachzeitschriften

1. M. Unger, S. Morita, H. Sato, Y. Ozaki und H. W. Siesler
Variable-Temperature FT-IR Spectroscopic Investigations of Poly(3-hydroxyalkanoates) and Perturbation-Correlation Moving-Window 2D Correlation Analysis I. Study of non-annealed and annealed Poly(3-hydroxybutyrate) Homopolymer
 Appl.Spectrosc., **63** (9), 1027-1033 (2009).

2. M. Unger, S. Morita, H. Sato, Y. Ozaki und H. W. Siesler
Variable-Temperature FT-IR Spectroscopic Investigations of Poly(3-hydroxyalkanoates) and Perturbation-Correlation Moving-Window 2D Correlation Analysis II. Study of Poly(ϵ -caprolactone) Homopolymer and a Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(ϵ -caprolactone) Blend
 Appl.Spectrosc., **63** (9), 1034-1040 (2009).

3. M. Unger und H. W. Siesler
In-Situ Orientation Studies of a Poly(3-hydroxybutyrate)/Poly(ϵ -caprolactone) Blend by Rheo-Optical FT-IR Spectroscopy and 2D Correlation Spectroscopic Analysis
 Appl. Spectrosc., **63** (12), 1351-1355 (2009).

4. C. Vogel, E. Wessel, M. Unger und H. W. Siesler
Depth Profiling of Liquids and Polymer Blends by FT-IR/ATR Imaging Spectroscopy
 Appl. Spectrosc., (unter Revision) (2010).

5. M. Unger, C. Vogel und H. W. Siesler
Dependence on the Thermal Degradation of the Molecular Weight of Poly(ϵ -caprolactone) as Studied by TGA/DTA/FT-IR Spectroscopy
 (in Vorbereitung) (2010).

Konferenzbeiträge

M. Unger und H. W. Siesler

Poster: *Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Polymers as Studied by FT-IR Spectroscopy*

Orientation Session at Sokendai, JSPS Summer Program, Japan, 20. Juni 2008.

M. Unger und H. W. Siesler

Invited talk: *Characterization of Biodegradable Polymer Blends by TGA/DTA/FT-IR and FT-IR Imaging Spectroscopy*

IMRC 2009, Cancun, Mexiko, 16-21. August 2009.

7.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Miriam Vanessa Unger
geboren am 10. Dezember 1981 in Duisburg
nicht verheiratet

Promotion

August 2007 – Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, Fakultät Chemie,
Institut für Physikalische Chemie, Prof. Dr. H. W. Siesler

Forschungsaufenthalt

Juni 2008 – August 2008 Kwansei-Gakuin-University, Sanda, Japan.
Prof. Dr. Y. Ozaki (Stipendium: JSPS/DAAD)

Erfüllung der Auflagen zur Promotionszulassung

Sommersemester 2007 Vertiefungspraktikum im Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.
Dr. h.c. R. Zellner. Thema der Arbeit: „Desorption von H₂O
aus einer H₂SO₄/H₂O-Grenzschicht“

Wintersemester 2006/07 „Fortgeschrittenen Praktikum Physikalische Chemie“ im
integrierten Diplomstudiengang (D II)

Universität

September 2006 Hauptdiplom in Chemie, Gesamtnote: gut

1. April – 29. September 2006 Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie unter der
Leitung von Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler. Thema der Arbeit:
„Quantitative Nahinfrarot-Spektroskopie primärer, sekundärer
und tertiärer Alkohole.“ Note: gut

ab Juni 2005 Hauptstudium

Mai 2005 Vordiplom in Chemie, Gesamtnote: gut

Grundstudium

ab Oktober 2001 Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Duisburg-
Essen

ANHANG

Schulbildung

22. Juni 2001	Allgemeine Hochschulreife, Gesamtnote: 2,0
August 1992 – Juni 2001	Willy-Brandt-Schule in Mülheim an der Ruhr
August 1988 – Juni 1992	Evgl. Grundschule an der Zastrowstraße in Mülheim an der Ruhr

Nebentätigkeiten

April 2006 – August 2006	Studentische Hilfskraft im Praktikum für Angewandte Physikalische Chemie an der Universität Duisburg-Essen. Betreuung und Beratung der Studenten, Abnahme von Antestaten und Korrektur der Versuchsprotokolle.
März 2003 – Februar 2006	Studentische Hilfskraft im Grundpraktikum für Anorganische Chemie an der Universität Duisburg-Essen. Betreuung und Beratung der Studenten, Inbetriebnahme der Geräte der Instrumentellen Analytik.

Sprachkenntnisse

Englisch: gut in Wort und Schrift
Spanisch: Grundkenntnisse in Wort und Schrift

Mülheim an der Ruhr, 23. Dezember 2009

Miriam Unger